

VYSOKÉ UČENÍ TECHNICKÉ V BRNĚ

BRNO UNIVERSITY OF TECHNOLOGY

FAKULTA ELEKTROTECHNIKY A KOMUNIKAČNÍCH TECHNOLOGIÍ

FACULTY OF ELECTRICAL ENGINEERING AND COMMUNICATION

ÚSTAV ELEKTROTECHNOLOGIE

DEPARTMENT OF ELECTRICAL AND ELECTRONIC TECHNOLOGY

APROTICKÉ GELOVÉ ELEKTROLYTY S TETRAALKYLAMONNÝMI SOLEMI

GEL APROTIC ELECTROLYTES WITH TETRAALKYLAMONIUM SALTS

SEMESTRÁLNÍ PRÁCE

SEMESTRAL THESIS

AUTOR PRÁCE

AUTHOR

Bc. Juraj Michalec

VEDOUCÍ PRÁCE

SUPERVISOR

doc. Ing. Marie Sedlaříková, CSc.

BRNO 2019

Diplomová práce

magisterský navazující studijní obor **Elektrotechnická výroba a materiálové inženýrství**
Ústav elektrotechnologie

Student: Bc. Juraj Michalec

ID: 183591

Ročník: 2

Akademický rok: 2018/19

NÁZEV TÉMATU:

Aprotické gelové elektrolyty s tetraalkylamonnými solemi

POKYNY PRO VYPRACOVÁNÍ:

Prostudujte základní poznatky o gelových polymerních elektrolytech a iontových kapalinách jako složkách lithiových baterií a superkapacitorů.

Připravte gelové polymerní elektrolyty na bázi MMA s tetraalkylamonnými solemi.

Změřte jejich elektrickou vodivost a chování v modelových celách.

U gelových elektrolytů s nejlepšími výsledky vodivosti připravte vzorky modifikované iontovými kapalinami.

Proměřte jejich elektrickou vodivost a potenciálové okno.

Výsledky vyhodnoťte.

DOPORUČENÁ LITERATURA:

Podle pokynů vedoucí práce.

Termín zadání: 4. 2. 2019

Termín odevzdání: 21. 5. 2019

Vedoucí práce: doc. Ing. Marie Sedlaříková, CSc.

doc. Ing. Petr Bača, Ph.D.
předseda oborové rady

UPOZORNĚNÍ:

Autor diplomové práce nesmí při vytváření diplomové práce porušit autorská práva třetích osob, zejména nesmí zasahovat nedovoleným způsobem do cizích autorských práv osobnostních a musí si být plně vědom následků porušení ustanovení § 11 a následujících autorského zákona č. 121/2000 Sb., včetně možných trestněprávních důsledků vyplývajících z ustanovení části druhé, hlavy VI. díl 4 Trestního zákoníku č. 40/2009 Sb.

ABSTRAKT

Podstatou tejto diplomovej práce je zhrnúť poznatky o aprotických gélových elektrolytoch. V diplomovej práci sú vysvetlené metódy pre meranie elektrochemických vlastností aprotických gélových elektrolytov. V teoretickej časti sa zameriavam na poznatky, ktoré súvisia s aprotickými gélovými elektrolytmí, ich históriou, vlastnosťami, prebiehajúcimi mechanizmami a využitím v praxi. V experimentálnej časti sa zaoberám prípravou vzoriek gélových polymérnych elektrolytov, u ktorých vyhodnocujem ich vlastnosti, elektrickú vodivosť a potenciálové okno.

KLÚČOVÁ SLOVA

Aprotický gélový polymérny elektrolyt, Impedančná spektroskopia, rozpustnosť solí, elektrická vodivosť, potenciálové okno

ABSTRACT

The essence of this graduate thesis is to summarize knowledge about the aprotic gel electrolytes. In the graduate thesis, there are explained methods for mensuration electrochemical properties of the aprotic gel electrolytes. In the theoretical part, I focus on the knowledge related to gel polymeric electrolytes, their history, properties, mechanisms and application. In the experimental part, I describe the preparation of the samples of the gel polymeric electrolytes, in which I evaluate their properties, electrical conductivity and potencial window.

KEYWORDS

Aprotic gel system, Impedance, spectroscopy, solubility, electrical conductivity, potencial window

MICHALEC, J. *Aprotické gelové elektrolity s tetraalkylamonnými solemi* Brno: Vysoké učení technické v Brně, Fakulta elektrotechniky a komunikačních technologií. Ústav elektrotechnologie, 2019. Diplomová práce. Vedúci práce: Doc. Ing. Marie Sedlářiková, CSc.

PREHLÁSENIE

Prehlasujem, že svoju diplomovú prácu na tému: Aprotické gelové elektrolyty s tetraalkylamonnými solemi som vypracoval samostatne pod vedením vedúceho diplomovej práce a s použitím odbornej literatúry a ďalších informačných zdrojov, ktoré sú všetky citované v práci a uvedené v zozname literatúry na konci práce.

Ako autor uvedenej diplomovej práce ďalej prehlasujem, že v súvislosti s vytvorením tejto diplomovej práce som neporušil autorské práva tretích osôb, najmä som nezasiahol nedovoleným spôsobom do cudzích autorských práv osobnostných, alebo majetkových a som si plne vedomý následkov porušenia ustanovenia § 11 a nasledujúcich zákona č. 121/2000 Sb., o práve autorskom, o právach súvisiacich s autorským právom a o zmene niektorých zákonov (autorský zákon) v znení neskorších predpisov, vrátane možných trestnoprávných dôsledkov vyplývajúcich z ustanovenia časti druhej, hlavy VI. diel 4 Trestného zákonníka č. 40/2009 Zb.

V Brne dňa 20 mája 2019

.....

(podpis autora)

POĎAKOVANIE

Ďakujem vedúcej diplomovej práce Doc. Ing. Marie Sedlářikové, CSc. a taktiež aj prof. Ing. Jiřímu Vondrákovi DrSc. za účinnú metodickú, pedagogickú a odbornú pomoc a ďalšie cenné rady pri spracovaní mojej diplomovej práce.

OBSAH

Úvod.....	8
1 Teoretická Časť.....	9
1.1 Elektrolity	9
1.2 Pevné elektrolyty.....	9
1.3 Kvapalné elektrolyty	9
1.4 Gelové elektrolyty.....	10
1.4.1 Iónová vodivosť	10
1.4.2 Rozpustnosť solí.....	11
1.4.3 Koncentračná závislosť	11
1.4.4 Teplotná závislosť	12
1.5 Metódy vyhodnocovania gélových polymérnych elektrolytov	12
1.5.1 Impedančná spektroskopia.....	12
1.5.2 Lineárna Voltametrie (LSV)	15
1.5.3 Vodivosť slabých a silných elektrolytov	15
1.6 Spôsoby polymerácie u polymérnych gelov.....	16
2 Polymérny gelový elektrolyt.....	19
2.1 Vývojové generácie elektrolytov	19
2.2 Vznik	20
2.3 Vlastnosti a využitie gélových polymérnych elektrolytov	20
2.3.1 Lítium – iónové akumulátory.....	20
2.4 Vývoj.....	21
2.5 Výhody Lítium – iónových akumulátorov	21
2.6 Nevýhody Lítium – iónových akumulátorov.....	22
3 Základné vlastnosti iónových vlastností	23
3.1 Charakteristika Iónových kvapalín	23
3.2 Využitie iónových kvapalín	24

3.3	Aprotické rozpúšťadla pre lítiové systémy	24
4	Experimentálna časť.....	25
4.1	Vybraté a použité chemikálie	25
4.1.1	Rozpúšťadlo – Etylén karbonát : dietyl karbonát (EC:DEC)	25
4.1.2	Monomer – Methylmethakrylát	26
4.1.3	Sieťovacie činidlo – Ethylenglykol dimethakrylát.....	26
4.1.4	Inicátor UV žiarenia – Benzion etyl ether	27
4.2	Použité prístroje a zariadenia.....	27
4.3	Príprava vzoriek gélových elektrolytov.....	28
4.4	Príprava gelového elektrolytu	34
4.5	Meranie Vodivosti.....	37
4.6	Meranie potenciálového okna	39
4.7	Namerané a vypočítané hodnoty.....	42
5	Záver.....	46
	Literatúra.....	47
	Zoznam symbolov, veličín a skratiek.....	50
	Zoznam obrázkov.....	51
	Zoznam tabuliek.....	52

ÚVOD

V dnešnej dobe je dôležité pri výrobe nových výrobkov, trendov a postupov, dbať na efektivitu, spoľahlivosť a hlavne ekologické a finančné náklady vynaložené pri získavaní a objavovaní nových materiálov. Do popredných perspektívnych materiálov v oblasti elektrotechniky patria gélové polymérne elektrolyty. V dnešnej dobe ich zamieňame za kvapalné elektrolyty. Oproti kvapalným ponúkajú množstvo výhod: lepšiu odolnosť voči mechanickému poškodeniu, odolnosť voči vibráciám, lepšiu odolnosť voči objemovým zmenám elektród, zníženie možnosti vyliata elektrolytu, vyššiu bezpečnosť, vysoká tvarová flexibilita.

Vývoj aprotických gélových elektrolytov sa každým dňom posúva dopredu. Najčastejšia forma výroby je pomocou polymerizácie, zmiešaním kvapalného elektrolytu s monomerom a pridaním iniciátora polymerizácie. Nevýhodou oproti kvapalným elektrolytom je menšia elektrická vodivosť, ktorá sa kompenzuje použitím iných látok, ktoré následne zvýšia hodnoty iných vlastností. Súčasný vývoj gélových polymérnych elektrolytov sa zameriava prevažne na zvýšenie iónovej vodivosti, rozšírenie potenciálového okna a zlepšenie elektrochemickej stability polyméru a rozpúšťadla z hľadiska dlhodobých vlastností.

Úlohou gélových polymérnych elektrolytov je vzájomne oddeliť anódu a katódu, kde je dôležitý prenos elektrónov a iónov lítia počas nabíjajúcich a vybíjajúcich procesov. Je to jeden z kľúčových prvkov, ktorý ovplyvňuje efektivitu a účinnosť batérie.

V tejto diplomovej práci sa zameriavam na prípravu a vyhodnocovanie aprotických gélových elektrolytov so zameraním na zlepšenie požadovaných vlastností, ktoré sa kladú na gélové polymérne elektrolyty. Vyhodnocovanie prebieha na základe posúdenia potenciálových okien a elektrickej vodivosti, ktorá sa počíta na základe impedancie.

1 TEORETICKÁ ČASŤ

1.1 Elektrolity

Elektrolity sú sústava, ktoré obsahujú pohyblivé ióny. Elektrolity sú najmä taveniny a roztoky, ktoré nám umožňujú viesť elektrický prúd. Vznikajú väčšinou rozpustením iónových zlúčenín vo vhodne vybranom rozpúšťadle. V elektrolytoch je elektrický prúd prenášaný pomocou iónov. Na rozdiel od elektrónov majú ióny menšiu pohyblivosť, väčšiu citlivosť, takže sa vyznačujú menšou vodivosťou. Elektrolity preto patria medzi vodiče II triedy. Elektrolity sa rozdeľujú do 3 skupín na pevné, kvapalné a gélové polymérne elektrolity.[4]

1.2 Pevné elektrolity

Pevné elektrolity boli prvýkrát vyskúšané na konci 70. rokov. Jedná sa o iónové kryštály, kde musí nastať porucha v kryštálovej mriežke, aby mohlo dochádzať k transportu iónov. Ide o Schottkyho alebo Frenkelovu poruchu, tie majú za následok zvýšenie vodivosti pevných elektrolytov. Schottkyho porucha je spôsobená presunom aniónu a kationu na povrch kryštálu. Neobsadením mriežkovej polohy vzniká vakancia. Frenkelova porucha vzniká presunom kationu, alebo anionu do intersticiálnej polohy, čím dôjde k uvoľneniu polohy, k vytvoreniu vakantnej mriežkovej pozícií. Spravidla sa jedná o časticu, ktorá sa uvoľnila zo svojej normálnej polohy v mriežke. [4],[5]

Pevné elektrolity obsahujú pevný polymér, lítiovou, alebo inú soľ a keramický oxid Al_2O_3 . Tieto elektrolity bývajú vo vlhkých podmienkach veľmi nestabilné, teda sa z nich ťažko tvarujú tenké vrstvy. [5]

1.3 Kvapalné elektrolity

Kvapalné elektrolity sa členia na silné, stredne silné a slabé. Silné elektrolity obsahujú iba ionty a prebieha v nich disociácia, teda dochádza k rozpadu elektrolytu na anionty a kationty. Na disociácii sa podieľajú molekuly rozpúšťadla, ktoré pomáhajú prekonať elektrostatické sily medzi iontami, a tým pomáhajú k ich oddeleniu medzi sebou. [5]

Pre kvantitatívne vyjadrenie sa uvádza pojem stupeň disociácie α , ten je definovaný ako podiel látkového množstva elektrolytu disociovaného na ionty a celkového látkového množstva tohto elektrolytu. Okrem koncentrácie závisí stupeň disociácie tiež na type rozpúšťadla.[6]

Hlavnou výhodou kvapalných elektrolytov, v porovnaní s gélovými alebo pevnými, je ich vysoká iónová vodivosť, preto sú vhodné pre Li-ion batérie. Kvapalnej elektrolyty je totiž možné vyliať, zašpiniť odev. Výhodou pevných aj gélových elektrolytov je ich väčšia bezpečnosť pri manipulácii. [6]

1.4 Gelové elektrolyty

Gélové polymérne elektrolyty sa pripravujú tromi základnými spôsobmi. Jedná sa o tepelnú, svetelnú a chemickú polymeráciu. Ide o tekuté elektrolyty, do ktorých sa pridáva polymérová zložka vo vyváženom pomere tak, aby pri procese gélovej polymerizácie vznikla gélová štruktúra. Aprotické polymérové elektrolyty môžeme uplatniť všade tam, kde potrebujeme získať bezvodý elektrolyt. Ako polyméry sa používajú polypropylén, superacryl, polypropylenglykol-metylmetakrylát polyvinylpyrrolidon a ďalšie. [7]

1.4.1 Iónová vodivosť

Iónová vodivosť je pohyb iónov, konkrétne prenos nabitých častíc ako náhodný Brownov pohyb, ktorý je príčinou opakovaného zrážania rozpustených častíc. Bez pripojenia vonkajšieho pola je iónový pohyb neusporiadaný, po pripojení elektrického pola nastane jeho usmernenie a začne tiecť prúd. V elektrolytoch rozlišujeme dva typy iónovej vodivosti:[8]

1. Vlastná vodivosť, ktorá je spôsobená pohybom iónov, ktoré vznikli pri štiepení molekúl (disociácia).
2. Nevlastná vodivosť spôsobená pohybom iónov prímiesí a nečistôt.[8]

Vodivosť elektrolytov je závislá na teplote. S rastúcou teplotou rastie driftová pohyblivosť iónov. Viskozita elektrolytu klesá s rastúcou teplotou. Nižšia viskozita nám umožňuje ľahší pohyb iónov, čo znamená vyššiu vodivosť. Vodivosť vypočítame pomocou vzťahu : [15]

$$\gamma = A \cdot e^{\frac{b}{T}}, \quad (1)$$

Kde γ – konduktivita [$S \cdot m^{-1}$], A a b – materiálové konštanty,
T – termodynamická teplota [K].

Kvapalné aj gélové elektrolyty obsahujú aspoň dva typy pohyblivých iónov opačného znamienka. Pre menšie koncentrácie iónov existuje predpoklad, že sa ióny pohybujú nezávisle od seba a vodivosti elektrolytov sú rovné súčtu príspevkov jednotlivých vodivostí, ktoré prislúchajú jednotlivým iónom. Porovnanie vodivosťou gélov, ktoré obsahujú ekvivalentné množstvo rôznych solí, poskytuje predstavu o pomernej veľkosti síl brániace pohybu iónov. [9]

V elektrolytoch platí Ohmov zákon $\Delta U = RI$, kde ΔU je úbytok napätia [V], R je odpor v $[\Omega]$ a I je prúd v [A]. Celkový prúd určíme zo vzťahu : [9]

$$R = \rho \frac{l}{S}, \quad (2)$$

kde ρ je merný elektrický odpor (rezistivita) $[\Omega\text{m}]$, l je dĺžka cesty [m], S je prierez, ktorým preteká prúd $[\text{m}^2]$. V elektrochémii je však výhodnejšie počítať s prevrátenou hodnotou odporu R , teda s elektrickou vodivosťou a mernou konduktivitou. To je možné vypočítať zo vzťahu [9]:

$$G = \frac{1}{R} = \gamma \frac{S}{l}, \quad (3)$$

kde G je celková konduktancia [S], γ je konduktivita, alebo merná elektrická vodivosť $[\text{S/m}]$ a pomer S/l je konštanta článku a značí sa K_c . V roztokoch, na rozdiel od kovov je merná vodivosť závislá na koncentrácii c $[\text{mol}\cdot\text{m}^{-3}]$ a preto sa tu uvádza veličina, ktorú nazývame Molárna merná vodivosť $[\text{S}\cdot\text{m}^2\cdot\text{mol}^{-1}]$ daná vzťahom : [9]

$$\Lambda = \frac{\gamma}{c}, \quad (4)$$

kde c je koncentrácia látkového množstva $[\text{mol}/\text{m}^3]$.

1.4.2 Rozpustnosť solí

K dokonalému rozpusteniu vybraných solí v rozpúšťadle dochádza v prípade, keď je mriežková energia soli kompenzovaná dostatočným množstvom interakcií medzi iónom a rozpúšťadlom k zápornej zmene ΔG (Gibbsovej voľnej energie). U polymérnych elektrolytov sú polárne skupiny naviazané na reťazci polyméru s tým, že anióny bývajú obvykle slabo solvatované (obalené molekulami rozpúšťadla vplyvom síl neväzbovej interakcie). Veľkosť interakcie medzi katiónom a polymérom významne závisí od typu použitej soli a monoméru. Tento jav ďalej ovplyvňuje teplotu, tlak a molárnu koncentráciu soli. [4]

1.4.3 Koncentračná závislosť

Zlepšenie iónovej vodivosti možno dosiahnuť zvýšením počtu nosičov náboja (najčastejšie zvýšenie molárnej koncentrácií soli). Každý polymérny systém má koncentračné optimum, po ktorého dosiahnutí dochádza pri ďalšom navyšovaní množstva soli k poklesu vodivosti. Vplyvom minimálnych vzdialeností medzi iónmi koncentrovaných roztokov vytvára solvatované kladné a záporné ióny pary, alebo agregáty. Týmto javom dochádza k zníženiu počtu nosičov náboja a tiež dochádza k

obmedzeniu mobility voľných iónov kvôli ich veľkosti. Obmedzenie vodivosti po prekročení koncentračného optima súvisí tiež s tým, že pridaním soli môže polymérny reťazec tuhnúť a zníži tak iónovú mobilitu v systéme. [6], [4]

1.4.4 Teplotná závislosť

Transport iónov je tepelne iniciovaný jav. Tento jav je úzko spojený s dynamikou a mobilitou všetkých komponentov v gélovom polymérnom elektrolyte. Kondiktivitu predovšetkým ovplyvňuje dynamika polymérneho reťazca a rozpúšťadla. Tepelnú závislosť konduktivity v polo-kryštalických elektrolytoch je možné popísať Arrheimovým vzťahom. [7]

$$\gamma = \gamma_0 e^{\frac{-E_A}{RT}} \quad (5)$$

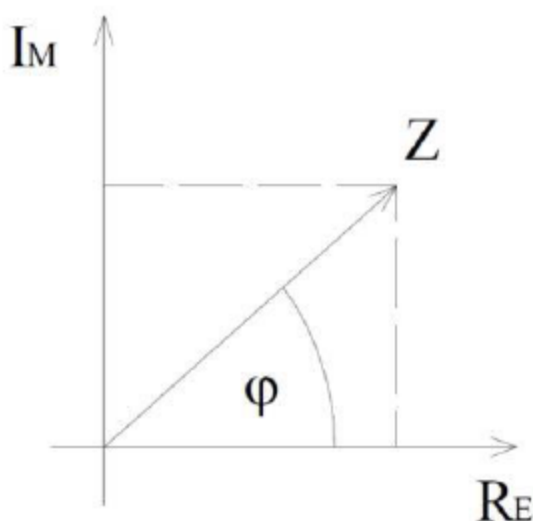
Kde vodivostný mechanizmus vyžaduje kvantum tepelnej energie danej veľkosťou aktivačnej energie E_A .

1.5 Metódy vyhodnocovania gélových polymérnych elektrolytov

1.5.1 Impedančná spektroskopia

U gélových polymérnych elektrolytov sa k určeniu elektrických vlastností používa elektrochemická impedančná spektroskopia, ktorá zahrňuje merania a analýzu materiálu, v ktorých prevláda iónová vodivosť. Do týchto materiálov patria materiály tuhých a kvapalných elektrolytov, taveniny soli, alebo niektoré druhy vodivých skiel a polymerov. [3], [8]

Impedancia je komplexná veličina zložená z reálnej časti Re (rezistencie) a imaginárnej časti (reaktancie). Je daná ich vektorovým súčtom, čo je vidieť na nasledujúcom obrázku. [3]



Obr. 1: Reálna a imaginárna zložka impedancie [1]

Taktiež ju môžeme zapísať v tvare:

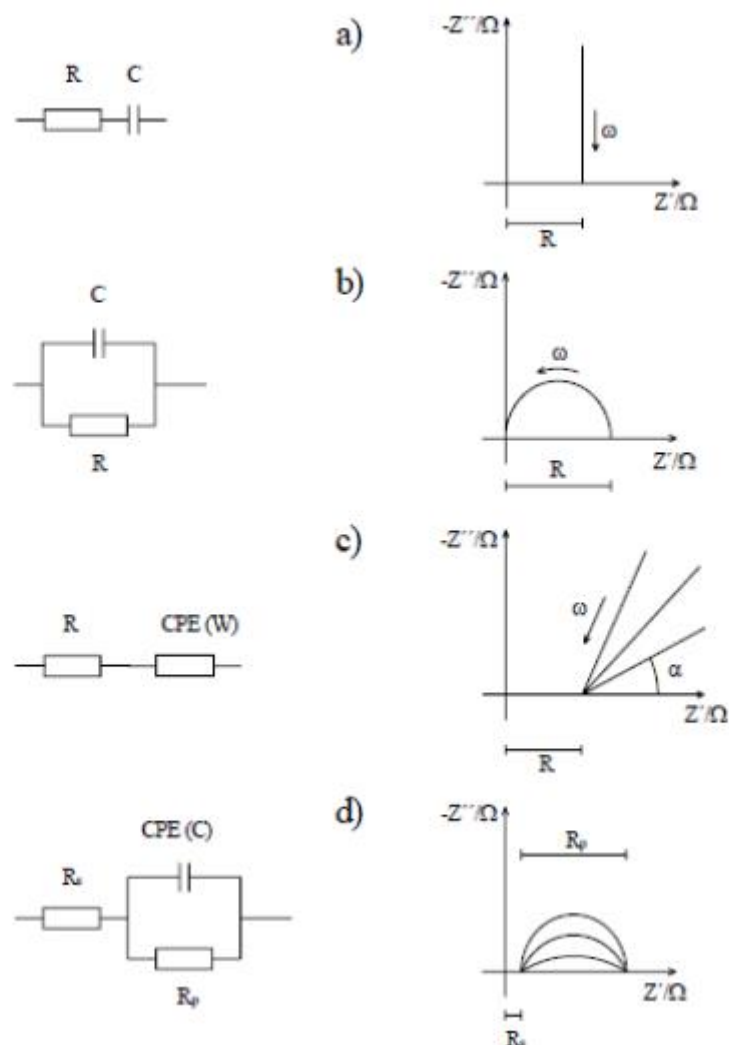
$$\bar{Z} = Z \cdot e^{j\varphi}, \quad (6)$$

Kde Z je modul impedancie a φ je uhol impedancie s reálnou osou.

Impedančná spektroskopia je testovacia metóda, ktorá využíva závislosť impedančných charakteristík na frekvencii k analýze skúmaného materiálu. Jedná sa o veľmi účinnú metódu, ktorá umožňuje vyhodnotenie charakteristických elektrických vlastností materiálov. Používa sa pri pevných, kvapalných a gélových materiáloch, pri izolantoch. Metóda Impedančná spektroskopia spočíva v privedení striedavého napätia, alebo prúdu a rôznych frekvencií na určený systém a meria sa regulácia prúdu, alebo odozva napätia. [3], [1], [4]

Rozlišujú sa dve základné oblasti impedančnej spektroskopie:

- Elektrochemická Impedančná spektroskopia (EIS), ktorá zahŕňa meranie a analýzy materiálov, v ktorých prevláda iónová vodivosť. Patria tu napríklad tuhé a kvapalné elektrolyty, taveniny solí či niektoré druhy vodivých skiel a polymérov. Elektrochemická impedančná spektroskopia sa používa napr. pri štúdiu akumulátorov, palivových článkov alebo korózných dejov. [4]
- Ostatné metódy Impedančnej spektroskopii sa väčšinou používajú pre štúdium dielektrických materiálov. [4]



Obr. 2: Impedančné spektrá rôznych obvodov [5]

Na obrázku 2 a) nám schéma zobrazuje sériovú kombináciu rezistoru a kapacitoru. Elektrický odpor leží na reálnej osi a je nezávislý na frekvencii. Grafom kapacitnej reaktancie je polpriamka, rovnobežná s osou Z. [5]

Na obrázku 2 b) je vidieť paralelnú kombináciu R a C. Grafom je polovica kružnice, kde reálny priemer na reálnej osi zobrazuje hodnotu elektrického odporu rezistora. [5]

Na obrázku 2 c) je zobrazený obvod, zložený z rezistoru a prvku CPE. Jedná sa o prvok s konštantným fázovým posunom.

$$CPE=Q(j\omega)n, \quad (7)$$

Kde Q je absolútna hodnota a n vyjadruje sklon polpriamky. Pre $n=1$ sa prvok chová ako kapacitor, pre $n=0$ ako rezistor. Graf 3 zobrazuje tri situácie pre rôzne hodnoty n . Tento obvod považujeme za ekvivalentný pre GPE pri kladných teplotách. Odpor R tu vyjadruje vlastnosti elektrolytu. [5]

Na obrázku 2 d) je obvod zložený z paralelnej kombinácie CPE a R_p a k nim sériovo pripojeného rezistoru R_s . CPE určuje tvar oblúku. A ak oblúk tvorí polovicu kružnice ($n=1$) chová sa CPE ako kapacitor. [5]

1.5.2 Lineárna Voltametrie (LSV)

Voltametria je elektroanalytickou metódou, pri ktorej sa sleduje závislosť prúdu prechádzajúceho pracovnou elektródou v analyzovanom roztoku na potenciálu, ktorý je na túto elektródu vkladáný z vonkajšieho zdroja. Záznam tejto závislosti nazývame polarizačná krivka. Analytickým signálom je veľkosť prúdu prechádzajúceho elektródou pri vhodnom potenciáli v prítomnosti analytu. U lineárnej voltametrie sa potenciál vkladáný na elektródu lineárne mení s časom (rastie či klesá). Voltametrické techniky sú vhodné nielen na analýzu kovových iónov, ale možno nimi študovať široké spektrum organických látok a biologických makromolekúl a to vo veľmi nízkych koncentráciách. [7],[2]

Okrem elektroaktívnych látok poskytujúcich faradaický prúd je možné voltametricky študovať i povrchovo aktívne látky (surfaktanty, tenzidy), ktoré sa neredukujú ani neoxidujú na pracovnej elektróde. Tieto látky sa pri určitom potenciáli adsorbujú do jedného úseku elektróda-roztok, čo sa prejaví výraznou zmenou kapacity elektrickej dvojvrstvy. Adsorpcia a desorpcia tenzidu sa tak prejaví na voltamograme ostrým prúdovým maximom. Povrchovo aktívne látky predstavujú ťažko stanoviteľnú skupinu analytov. V životnom prostredí sú tenzidy považované za veľmi nebezpečné. Jedným z hlavných parametrov popisujúcich povrchovo aktívne látky je tzv. kritická micelárna koncentrácia. Ide o koncentráciu, pri ktorej dochádza k samovoľnému formovaniu micel povrchovo aktívnej látky. Kritická micelárna koncentrácia nezodpovedá presnej hodnote koncentrácie, ale ide o relatívne úzke koncentračné rozmedzie závislé na prostredí (rozpúšťadle, prítomnosti ďalších látok, najmä iónov) a teplote. [7],[2]

1.5.3 Vodivosť slabých a silných elektrolytov

Vodivosť slabých elektrolytov závisí na koncentracii iónov vzniknutých disociáciou, je teda zrejmé, že za inak konštantných podmienok (teplota, tlak) bude táto vodivosť úmerná disociačnému stupňu daného elektrolytu. [14]

Problémy s klesajúcou vodivosťou sú spôsobené najmä elektrostatickým silovým pôsobením medzi iónmi v roztokoch týchto elektrolytov. Toto silové pôsobenie

je hlavnou príčinou poklesu molárnej vodivosti silných elektrolytov so stúpajúcou koncentráciou. Uvažujme v roztoku silného elektrolytu jediný ión, napr. Kation. jeho kladný elektrický náboj spôsobuje to, že ostatné kationy odpudzuje, anióny priťahuje. Proti tejto tendencii pôsobí neusporiadaný tepelný pohyb, ktorý naopak vedie k úplnému náhodnému rozdeleniu častíc, či už nabitých, alebo nenabíjaných. Výsledkom je určité štatistické rozdelenie nabitých častíc v okolí uvažovaného kationu (centrálneho iónu), ktorému sa hovorí iónová atmosféra. [14]

Táto atmosféra nepozná však žiadne pevné hranice a je preto časovo a priestorovo premenná. Dá sa však očakávať, že v okolí centrálneho iónu nájdeme skôr ióny opačného znamienka, a že hustota iónovej atmosféry so zväčšujúcou vzdialenosťou klesá. Na akýkoľvek roztok silného elektrolytu je teda možné pozeráť ako na veľký súbor centrálnych iónov a iónových atmosfér. Atmosféra sa pritom primkne k centrálnemu iónu tým viac, čím je vyššia koncentrácia a náboj v roztoku. [14]

1.6 Spôsob polymerácie u polymérnych gelov

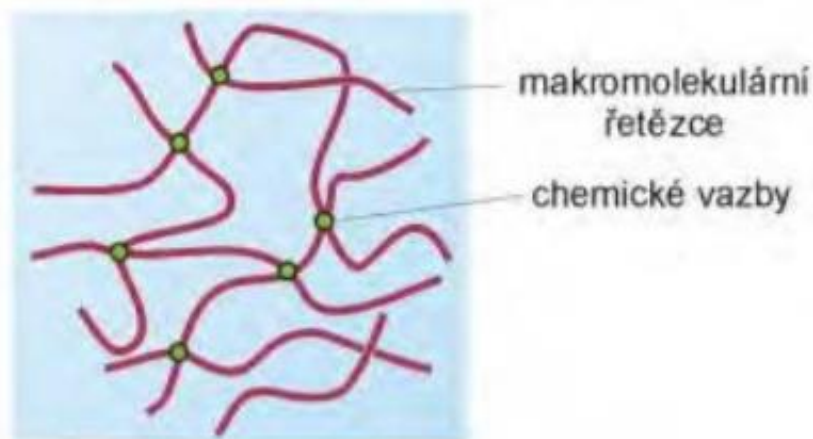
Makromolekulárne látky sa obvykle nazývajú polyméry (poly = veľa), pretože vznikajú z mnohých dielov jednoduchšej zlúčeniny monoméru (monos = jediný). Rozdeľujú sa na termoplasty a reaktoplasty. Termoplasty predstavujú lineárne a vetvené polyméry, ktoré je možné opakovanne taviť, tvarovať a rozpúšťať. Termosety, alebo reaktoplasty sú polyméry, ktoré pri vyššej teplote zosieťujú a vytvárajú sieťové štruktúry, ktoré sú nerozpustné a nedajú sa novo formovať za vyššej teploty. [11]

Proces, pri ktorom z jednoduchých molekúl monoméru vzniká polymér, sa nazýva polymerizácia. Rozoznávame niekoľko základných typov polymerizácie: polykondenzácia, reťazová polymerizácia, polyadíciu a koordinačné polymerizácie. Medzi bežné spôsoby vykonávania polymerizácie patria:

- polymerácia v bloku
- polymerácia v roztoku
- polymerácia v suspenzii
- polymerácia v emulzii
- polymerácia iónovej a koordinačná [11]

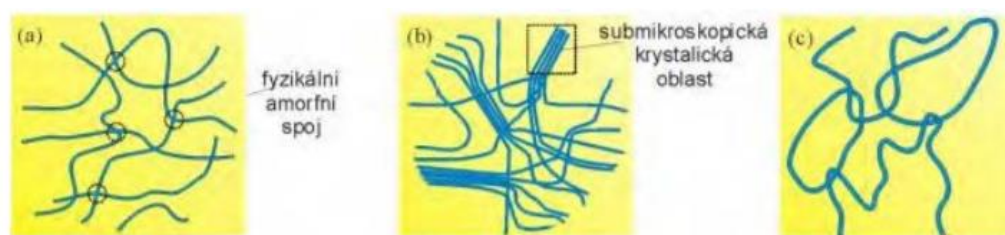
Termín "gél" sa používa v rôznych významoch. Polymérnym gélom je chápaná trojrozmerná sieť makroskopických veľkostí a elastických vlastností. Proces vzniku gélu sa nazýva gelacie. Sieť môže vzniknúť z lineárneho polyméru alebo jeho roztoku, vytvorí sa ak je medzi makromolekulami dostatočný počet spojov. Tieto uzly siete

môžu vzniknúť chemickou reakciou a potom sa jedná o kovalentne sieťové gély, vid' ob



Obr. 3: Kovalentné sieťové gély

V prípade, že spoje vznikajú pôsobením medzimolekulových síl, vznikajú fyzikálne sieťované gély, vid' obr. 2.1. Tie môžu byť amorfné, alebo sa môže jednať o amorfnú časť, v ktorej sa objavujú kryštalické štruktúry, tzv. kryštáliky. Tiež môže ku tvorbe gélu dôjsť tzv. geometrickým sieťovaním, čo môžeme nazvať mechanickým prepletením reťazcov v dôsledku tepelného pohybu. [11]



Obr. 4: Fyzikálne sieťované gely

Podľa toho, či gély obsahujú alebo neobsahujú disperzné prostredie (rozpúšťadlo), delí sa na lyogely a xerogely. Lyogely sa ďalej delia podľa typu rozpúšťadla na hydrogély a organogely. Vysušením lyogelů vznikne kompaktný xerogel, ktorého objem je menší o objem odstráneného rozpúšťadla. Xerogel možno uviesť do pôvodného stavu lyogelu naboptnaním. V dôsledku zosieťovania majú gély mechanické vlastnosti charakteristické pre tuhý stav, aj keď obsahujú rozpúšťadlo. [11]

Pri menších napätiach sa nedeformujú trvalo, ale vratne elasticky. Hodnota kritického napätia závisí od koncentrácie väzieb a na ich pevnosti. Čím viac je väzieb medzi reťazcami polyméru, tým menšia je možnosť zmeny tvaru makromolekuly a tým rigridnejšia je priestorová sieť. Aj keď sa gély javia navonok ako tuhé látky, v mikroskopickom meradle zostáva rozpúšťadlo stále kvapalné. Malé molekuly a ióny rozpustených látok sa pohybujú v priestoroch medzi sieťou takmer rovnako rýchlo ako v kvapalnom elektrolyte. [11]

Elektrická vodivosť gélov, ktorých disperzné prostredie obsahuje disociované nízkomolekulárne elektrolyty, zostáva teda takmer rovnako vysoká, ako v zodpovedajúcom kvapalnom elektrolyte. Aj difuzivita nízkomolekulárnych látok v gélu je len o niečo menšia ako v pôvodnom elektrolyte, z ktorého gél vznikol, hoci pri gelácii prudko vzrastá viskozita sústavy. Vďaka sieťovitej štruktúre nie je difuzivita nízkomolekulárnych látok v géloch takmer ovplyvňovaná prúdením ani tepelnými konvekciami. [11]

2 POLYMÉRNÝ GELOVÝ ELEKTROLYT

Gélové elektrolyty majú viacej výhod oproti doterajším tekutým elektrolytom, je to najmä vyššia bezpečnosť, vysoká tvarová flexibilita (možnosť výroby veľmi tenkých batérií) či odolnosť voči vysokým teplotám a tlakom (napr. zariadení, ktoré neobsahujú kvapalinu, lepšie odolávajú vibráciám, mechanickým deformáciám a nárazu). Nízka hustota elektrolytu vedie ku zníženiu hmotnosti batérie, polymérové elektrolyty sú lepšie odolné voči objemovým zmenám elektród, ku ktorým dochádza počas interkalačných a deinterkalačných reakcií (proces nabíjania a vybíjania batérie), dobrá priľnavosť gélového elektrolytu k povrchu elektródy bráni vytváraniu ihličkovitých, vláknitých a inak nepravidelných agregátov na elektródovom povrchu počas používania, a tým znižovanie kapacity batérie. S týmto efektom sa spája ochrana proti vnútornému skratovaniu batérie. Hoci nie je známe žiadne rozpúšťadlo termodynamicky stále voči lítiu, gélové polymérové elektrolyty vykazujú nižšiu reaktivitu v porovnaní s kvapalnými rozpúšťadlami vzhľadom k pevnému skupenstvu elektrolytu a nižšiemu obsahu organického rozpúšťadla. [6]

2.1 Vývojové generácie elektrolytov

Uvádzajú sa tri vývojové generácie o vývoji polymérnych elektrolytov.

Prvá generácia bola založená na báze polyetylénoxidu (PEO) obsahujúceho chloristan lítový. Príprava tenko vrstvových elektrolytov spočívala v rozpustení LiClO_4 a PEO v acetonitrile a následnom odparení rozpúšťadla. Nevýhodou týchto elektrolytov bola ich nízka merná vodivosť - γ , ktorá sa pohybovala v rádoch 10^{-6} S / cm pri izbovej teplote a tiež nutnosť rozpustenia polyméru. [1,6]

Druhá generácia sa vyznačovala zvýšením mernej vodivosti asi o dva rády za nízkych teplôt (aj pod 0°C) pridaním plastifikátorov. [1,6]

Tretia generácia polymérnych elektrolytov predstavuje systém zložený z aprotického (bezvodného) rozpúšťadla obsahujúceho rozpustenú soľ a monomér. Po procese polymerizácie je soľ stále ukotvená v štruktúre polyméru, ktorý má formu gélu. Výhodou oproti predošlým generáciám je ich vyššia vodivosť a odpadá nutnosť dlhého rozpúšťania polyméru. Táto generácia elektrolytov je nazývaná gélovými elektrolytmi, alebo polymérovými gélovými elektrolytmi. Použitie aprotických rozpúšťadiel, predovšetkým karbonátov (propylén karbonát - PC, etylén karbonát - EC, dietyl karbonát - DEC, alebo dimetyl karbonát - DMC) a ich zmesí, zvyšuje vodivosť látok pri izbovej teplote na jednotky až desiatky mS / cm . Elektrochemická stabilita gélových

polymérnych elektrolytov je zvyčajne vysoká, potenciálové okno je využiteľné v rozmedzí 3,5 až 4,5 V. [1,6]

2.2 Vznik

Gélové polymérové elektrolyty majú svoj význam, pretože odstraňujú niektoré dôležité nevýhody kvapalných elektrolytov. Prvé zmienky o polymérnych elektrolytoch pochádzajú už z čias pred viac ako štyridsiatimi rokmi a ich vývoj zameraný na zlepšovanie parametrov, predovšetkým iónové vodivosti a rozšírenie dostupného potenciálového okna, stále pokračuje. Je to spôsobené aj tým, že tieto materiály nachádzajú svoje použitie tiež v elektrochromných zariadeniach a elektrochemických senzoroach.

2.3 Vlastnosti a využitie gélových polymérnych elektrolytov

Polymérne elektrolytické gély sú dnes najviac progresívnymi elektrolyty. Ich výhoda spočíva v možnosti nanášania a tvarovania v polotekutej až tuhej forme. Táto vlastnosť umožňuje veľmi lacné a spoľahlivé technologické postupy. Jednou z podmienok pre použitie polymérových elektrolytických gélov napr. v elektrochromných zobrazovačoch je ich svetelná priepustnosť. Tá sa odvíja od prvku používaného ako iónový vodič a látky, do ktorej je iónový vodič implementovaný. Ďalšou vlastnosťou nutnú pre rozšírenie týchto materiálov je ich veľká merná vodivosť (malý elektrický odpor). [4,9]

Gélové polymérové elektrolyty v súčasnej dobe možno použiť v niekoľkých aplikáciách. V akumulátoroch a superkondenzátor nahradzajú tekutý elektrolyt, pretože gélový elektrolyt je chemicky a elektricky stabilnejší. Ďalej sa používajú v elektrochromných prvkoch, kde sú ióny z elektrolytu vkladané do štruktúry elektrochemického interkalačného materiálu, ktorý obsahuje farebné centra pre absorpciu žiarenia vo viditeľnej časti spektra a má zmesnú iónovú a elektrónovú vodivosť pre udržanie elektroneutrality. V tomto zobrazovači je gélový elektrolyt ďaleko výhodnejší ako tekutý, pretože neohrozuje bezpečnosť vysychania, alebo vytečenia elektrolytu. [1,6]

2.3.1 Lítium – iónové akumulátory

V dnešnej dobe sa používajú elektrolyty, ktoré majú výborné vodivostné vlastnosti. Tieto vlastnosti elektrolytov sa najlepšie využívajú v spojení s elektródami interkalačného typu. Vedci vo výskumoch overili, že kompatibilita týchto elektrolytov s lítium je výborná. Vďaka tomu sa lítium nikdy nevylučuje vo vláknine, ale ako vrstva a tým je zaručená životnosť lítiovej anódy.[10]

Lítio-iónové batérie patria v súčasnej dobe medzi jedny z najpoužívanějších elektrochemických zdrojov prúdu, tieto batérie sú vhodné hlavne pre prenosné zariadenia (fotoaparáty, mobilné telefóny atď.), Takisto je ich využitie v automobilovom priemysle (elektromobily), predovšetkým vďaka vysokej hustote energie voči objemu. Merná energia akumulátorov môže v kombinácii s vhodnou elektródou dosiahnuť až rádovo kWh / kg, medzi ďalšie výhody patrí nízka hmotnosť, rozmery, efektívnosť, veľký počet dobíjaní. Tiež sa jednoducho nabíjajú a majú malé samovybíjanie. [10,1]

V minulosti sa ako záporná elektróda používalo kovové lítium, ktoré je veľmi reaktívne a v periodickej sústave prvkov nie je iný prvok, ktorý by dosahoval tak vysokého záporného napätia na Becketovej stupnici, s hodnotou -3,05 V. Najväčším problémom však je, že čisté lítium silne reaguje so vzdušnou vlhkosťou, takže pokiaľ začne horieť nemožno ho uhasiť ani vodou. Z tohto dôvodu sa používa len v primárnych článkoch. V oblasti výroby sa teraz používajú iba ióny Li^+ , ktoré interkalujú do aktívnych materiálov. Záporná elektróda lítio-iónovej batérie je vyrobená z uhlíka, kladná elektróda je tvorená zmesou oxidov lítia s ďalším kovom a elektrolytom.[1],[10],[12]

2.4 Vývoj

Súčasný vývoj sa zameriava na zlepšovanie parametrov polymérnych elektrolytov, najmä na zvýšenie iónovej vodivosti, rozšírenie dostupného potenciálového okna a zlepšenie dlhodobej chemickej i elektrochemickej stability polyméru. Veľmi perspektívne sa javí kombinácia elektrochemicky stabilných polymérov a tzv. iónových kvapalín, čo sú látky, ktoré pozostávajú z organického katiónu a objemného anorganického, alebo organického aniónu, s bodom topenia nižším ako 100°C . Ich dobrá iónová vodivosť, nehorľavosť a výborná elektrochemická stabilita predurčuje iónové kvapaliny ako vhodné elektrolyty pre nové lítne-iónové batérie a superkondenzátory, teda zariadenie s veľmi vysokou kapacitou. [1],[6]

2.5 Výhody Lítium – iónových akumulátorov

- Tieto batérie neobsahujú olovo, ortuť a tiež ani kadmium. Sú preto teda nezávadné pre životné prostredie a to je veľmi dôležité, pretože v súčasnom storočí sa veľmi dbá na ochranu životného prostredia.

- Veľkou výhodou týchto článkov je ich dlhá životnosť, ktorá sa približuje 500 - 1500 cyklov. Brať musíme tiež do úvahy neustále predlžovanie životnosti z dôvodu

nového vývoja.

- Pamäťový efekt neexistuje.
- V prípade dopravy a veľké bezpečnosti nemáme žiadne obmedzenia.
- Nespornou výhodou je veľmi nízke samovybíjanie, ktoré robí približne 8% mesačne za okolitej teploty okolo $+20^{\circ}\text{C}$. V prípade typu NiCd a NiMH sa pohybuje samovybíjanie okolo 25%. Uvádza sa, že Li-ion dokáže uchovať svoju energiu až na desať rokov.
- U vybíjania sa mení napätie viac ako u vyššie spomínaných NiCd a NiMH. Tak môžeme lepšie zistiť stav zostatkovej kapacity.
- Menovité napätie je 3,6 V, čo je vyššie ako u NiCd a NiMH, kde je toto napätie len 1,2 V.
- Hmotnosť tohto článku je veľmi nízka. U Li-ion 4/3 AF - 40 g, NiCd 4/3 AF - 45 g, NiMH 4/3 AF - 60 g.
- Veľmi vysoká energia - Li-ion 4/3 AF - 7200 mWh (2000 mAh / 3,6 V), NiCd 4/3 AF - 2400 mWh (2000 mAh / 1,2 V) a v prípade NiMH 4 / 3AF - 5400 mWh (4500 mAh / 1,2 V). [13]

2.6 Nevýhody Lítium – iónových akumulátorov

Pracovná teplota by sa mala pohybovať do -20°C a minimálna teplota tak môže byť až -30°C . U NiCd je ale napríklad teplota zvyčajne až do -40°C .

- Veľký vnútorný odpor môžeme pozorovať u najbežnejšieho typu. V niektorých prípadoch je až 10x väčší než NiCd. U špeciálnych Li - akumulátorov je z dôvodu vysokého prúdu vnútorný odpor malý.

- Akumulátor je nabíjaný konštantným napätím a prúd je obmedzený na 1,5 It, kedy je potom akumulátor nabitý za zhruba 2 - 3 hodiny. Akumulátor typu NiCd je nabitý napríklad aj za 15 minút. Li-ion akumulátor je tiež možné nabiť približne za jednu hodinu, ale len na 80 - 85%.

- Maximálny prúd určený pre vybíjanie je do 2 It. V prípade + NiCd je tento prúd 20 It a v prípade špeciálnych Li-aku je prúd aj 15 It alebo tiež 30 It.

- K poklesu napätia dochádza pri vybíjaní akumulátora, kedy pokles môže byť vhodný pre sledovanie zvyškovej kapacity. Nevýhodou to však môže byť pri využití v zariadeniach, ktoré potrebujú stály výkon a tak v prípade klesaní napätia musí naopak vzrastať vybíjací prúd.

- Z dôvodu prebíjania alebo podvybíjania sú do akumulátorov zabudované riadiace elektronické obvody. K trvalému zničeniu akumulátorov tak môže dôjsť pri poklese napätia určeného pri vybíjaní pod danú hranicu

3 ZÁKLADNÉ VLASTNOSTI IÓNOVÝCH VLASTNOSTÍ

3.1 Charakteristika Iónových kvapalín

Prvé iónové kvapaliny, boli vytvorené na Univerzite Rise v americkom štáte Texas. Bolo to v polovici 19. storočia. Jednalo sa o kvapaliny, ktoré obsahovali chloroaluminátové ióny. Väčší záujem začal narastať v sedemdesiatych rokoch minulého storočia, kde bol iniciovaný výskum organických iónových zlúčenín, ktoré by mohli nahradiť do tej doby používané anorganické soli. Prvá konferencia o iónových kvapalinách sa uskutočnila v roku 2005 v Salzburgu. [1],[1]

Záujem o iónové kvapaliny narastá, pretože majú výborné vlastnosti. Medzi ďalšie významné vlastnosti patria recyklovateľnosť, dobrá rozpustnosť látok, nehorľavosť a vysoká chemická stabilita. Medzi najdôležitejšie vlastnosti patria: [1],[1]

- sú kvapalné do 290 ° C
- vysoká termostabilita (350-400° C)
- špecifické elektrochemické vlastnosti
- tlak pár je zvyčajne zanedbateľný
- vyššia hustota ako u organických rozpúšťadiel
- jednoduchá dostupnosť a príprava
- nehorľavé
- je možné ľahko a dlhodobo skladovať bez ich rozkladu
- vytvára prostredie pre mnoho reakcií
- stredná polarita
- vysoká teplotná stabilita
- dielektrická konštanta je menšia, alebo sa rovná 30
- viskozita menšia ako 100mPa.s
- elektrochemické okno je viac ako 2V, výnimkou sú Brónstedové kyseliny [1], [2]

Iónové kvapaliny, ktoré sa vedia bez rozkladania či odparovania topiť sú tvorené soľami. Tiež sú tvorené soľami, ktoré majú nízky bod tavenia, ktorý je pod 100 °C a prevažne býva v okolí izbovej teploty. Katióny a anióny majú silnú väzbu. Jedná sa o Columbické interakcie, čo sú interakcie medzi permanentnými elektrickými momentmi častíc. Tieto častice sa priťahujú, ako opačné magnety. [1],[2]

3.2 Využitie iónových kvapalín

V dnešnej dobe je využitie iónových kvapalín pomerne rozšírenou vecou a využíva sa v mnohých odvetviach. Iónové kvapaliny majú potenciál na prenos tepla a slúžia ako pamäťové médium v solárnych systémoch. Teplo sa vyrába elektrinu pomocou pary, kde ukladá energiu a následne ju generuje počas noci. [3]

Energia býva uložená zahriatím prechodnej tekutiny. Ďalej sa využívajú vo výskume, (pri štúdiu nukleových kyselín), v ekológii (pri recyklácii plastov a kovov, rozpúšťadlo celulózy) pri skladovaní plynov, kvapalný základ pre tekuté zrkadlá, ktorá sa používajú v zariadeniach, ktoré dosahujú extrémneho priemeru a taktiež sa využívajú ako náhrada elektrolytu v lítiových batériách, kde zvyšujú životnosť batérie, vzhľadom na pomalšie odparovanie ako voda a tiež nehrozí vznik požiaru, alebo uvoľnenie energie. [3]

3.3 Aprotické rozpúšťadla pre lítiové systémy

V akumulátoroch v ktorých je použité lítium nie je možné kvôli jeho prudkej reakcii s vodou použiť protické (vodné) rozpúšťadlo. Rozpúšťadlá používané v týchto systémoch musí byť výhradne aprotické (bezvodá). Aprotické rozpúšťadlo je charakterizované silnými väzbami kvôli ktorým nemôže darovať atóm vodíka. U týchto rozpúšťadiel je kladený veľký dôraz na ich čistotu. Rozpúšťadlá musia byť predestilované a starostlivo sušené vysúšacími látkami (molekulové sitá). Aprotické rozpúšťadlá majú typický obsah vody rádovo v jednotkách ppm [11].

Pri kontaminácii rozpúšťadla či už vodou, alebo inými látkami dochádza k zmene jeho vlastností, napr. vodivosti, bodu topenia a tuhnutia. Vodivosť rozpúšťadiel je veľmi malá a úzko súvisí s ich čistotou. Napríklad pri kontaminácii rozpúšťadla oxidom uhličitým zo vzduchu dôjde k zvýšeniu jeho vodivosti až dvestokrát oproti vode. [11].

Vodivosť je všeobecne vnímaná ako kritický problém v oblasti aprotickej elektrochémie. Vzhľadom k tomu, že aprotické rozpúšťadlá sú zvyčajne menej polárne než voda, dôjde ich vplyvom k horšiemu rozpusteniu elektrolytu, horšiemu rozloženiu náboja a preto pri ich použití dosiahne menšej vodivosti, oproti protickým rozpúšťadlám. Výber vhodného rozpúšťadla závisí od jeho vlastností vhodných pre danú aplikáciu. [11]

4 EXPERIMENTÁLNA ČASŤ

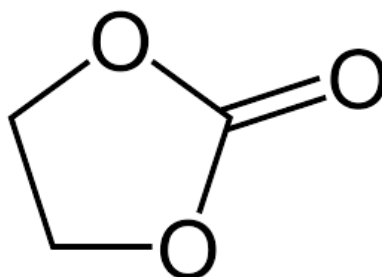
4.1 Vybraté a použité chemikálie

Gélové polymérne elektrolyty sa skladajú z dvoch rôznych zložiek. Sú to polymérne a vodivostné zložky. Vodivostnú zložku tvoria prevažne kvapalné elektrolyty, ktoré sa skladajú z aprotického rozpúšťadla a s lítnej soli. Polymérnu časť tvoria methylnmethakrylát, iniciátor UV polymerizácie, iniciátor tepelnej polymerizácie a sieťovacie činidlo.

4.1.1 Rozpúšťadlo – Etylén karbonát : dietyl karbonát (EC:DEC)

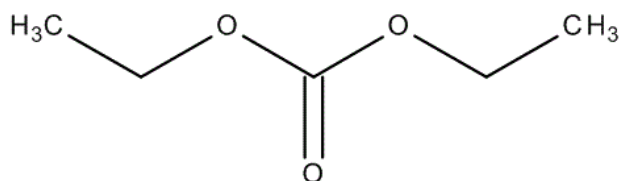
Táto zmes sa skladá z dvoch rozpúšťadiel v hmotnostnom pomere 1:1 a to etylén karbonátu a diethyl karbonátu.

Etylén karbonát je organická zlúčenina. Je klasifikovaná ako karbonátový ester etylén glykolu a kyseliny uhličitej. Pri izbovej teplote sa jedná o priehľadnú kryštalickú pevnú látku, bez zápachu. Molárna hmotnosť je 88,06 g/mol a hustota je 1,321 g/cm³. [3]



Obr. 5: Štruktúra molekuly etelén karbonátu [3]

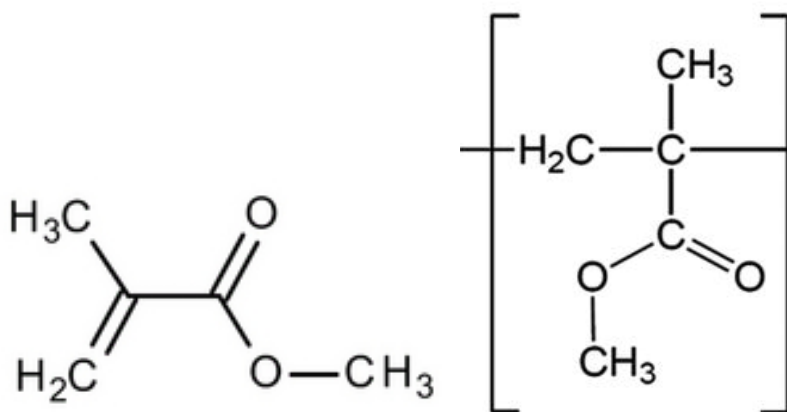
Dietyl karbonát je uhličitanový ester kyseliny, uhličitej a etanolu. Pri izbovej teplote je dietyl karbonát kvapalina. Molárna hmotnosť je 118,13g/mol a hustota je 0,975 g/cm³.



Obr. 6: Štruktúra molekuly dietyl karbonátu [1]

4.1.2 Monomer – Methylmethakrylát

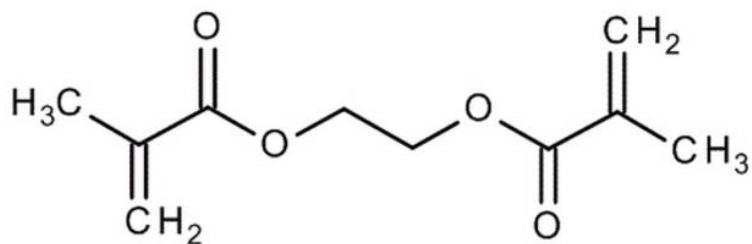
Methylmethakrylát, (MMA) je organická zlúčenina s chemickým vzorcom $\text{CH}_2=\text{C}(\text{CH}_3)\text{COOCH}_3$. MMA je bezfarebná kvapalina, methylester kyseliny methakrylovej, jej polymeráciou vznikne polymethylmethakrylát (PMMA). Molárna hmotnosť methylmethakrylátu je 100,121 g/mol a hustota je 0,94 g/cm³.



Obr. 7: Štruktúra molekúl MMA (vľavo) a PMMA (vpravo) [3]

4.1.3 Sieťovacie činidlo – Ethylenglykol dimethakrylát

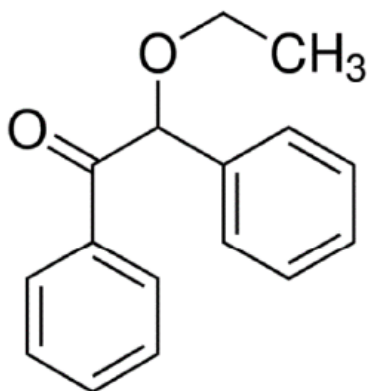
Etylenglykol dimethakrylát, (EDMA), angl. Etylén glykol dimethacrylate. Ide o bezfarebnú kvapalinu, ktorá sa používa ako zosieťovacie činidlo pre vytvorenie väzieb medzi makromolekulárnym reťazcami. Pri použití s metylmetakrylátu tvorí gélový bod už pri relatívne malých koncentráciách. Okrem skratky EDMA sa môžeme stretnúť aj so skratkou EGDMA alebo EGDM. Štruktúra molekuly je vidieť na nasledujúcom obrázku. Molová hmotnosť je 198,22g / mol a hustota je 1,05 g / cm³.



Obr. 8: Štruktúra molekuly etylénglykolu EDMA [1]

4.1.4 Inicátor UV žiarenia – Benzoin etyl ether

Bezion etyl ether (BEE) v angličtine Benzoin ethyl ether, je biely prášok, ktorý používame ako UV polymerný katalyzátor. Molárna hmotnosť benzoin ethyl etheru je 240,30g/mol a hustota je 1,102 g/cm³.



Obr. 9:Štruktúra molekuly benzoin etyl etheru (BEE) [16]

4.2 Použité prístroje a zariadenia

Na prípravu všetkých gélových polymérnych elektrolytov a následne meranie ich vlastností sme použili nasledujúce prístroje a zariadenia.

- Rukavicový box – glove box typ Labmaster SP
- Analytické váhy s krytím pre prúdenie vzduchu
- Magnetické miešadlo

- Laboratórna magnetická miešacka
- Laboratórna sušička
- Pipity a mikropipety s nastaviteľným objemom
- Medicínske ihly a striekačky pre plnenie foriem
- UV komora
- Polarizačné formy
- Výsečník
- Sklo, hrúbka 5mm
- Sklenené lahvinky
- Mikrometer

4.3 Príprava vzoriek gélových elektrolytov

Samotná príprava gélu sa skladá z viacerých častí. Všetka manipulácia s gélom prebieha v rukavicovom boxe s argónovou atmosférou, preto aby nedochádzalo k znehodnoteniu gélu vplyvom okolia (vzduchu a vlhkosti).



Obr. 10: Rukavicový box



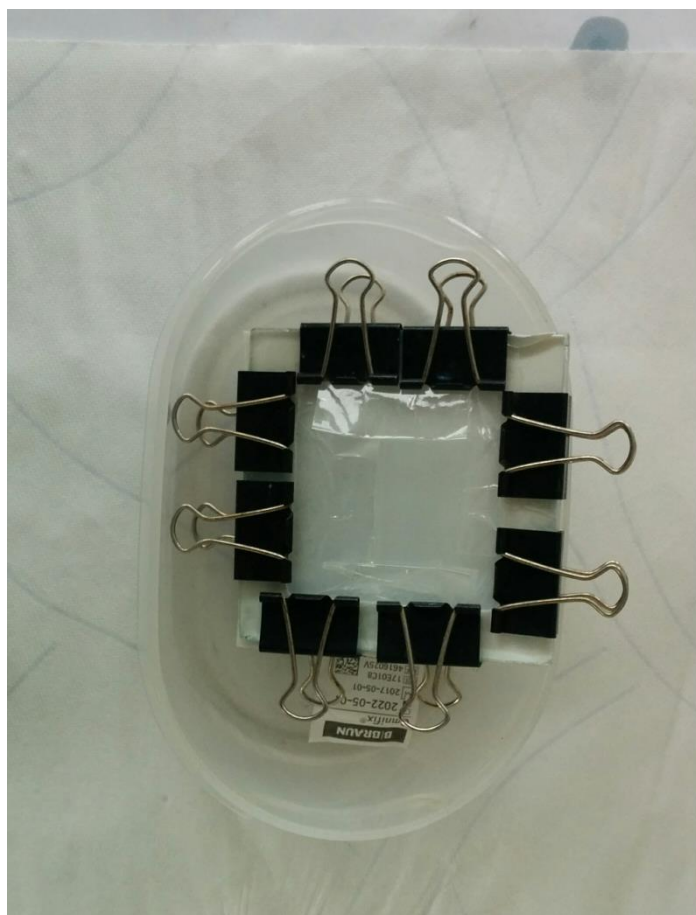
Obr. 11: Rukavicový box

Pre výrobu gélu sme použili nasledujúci technologický postup:

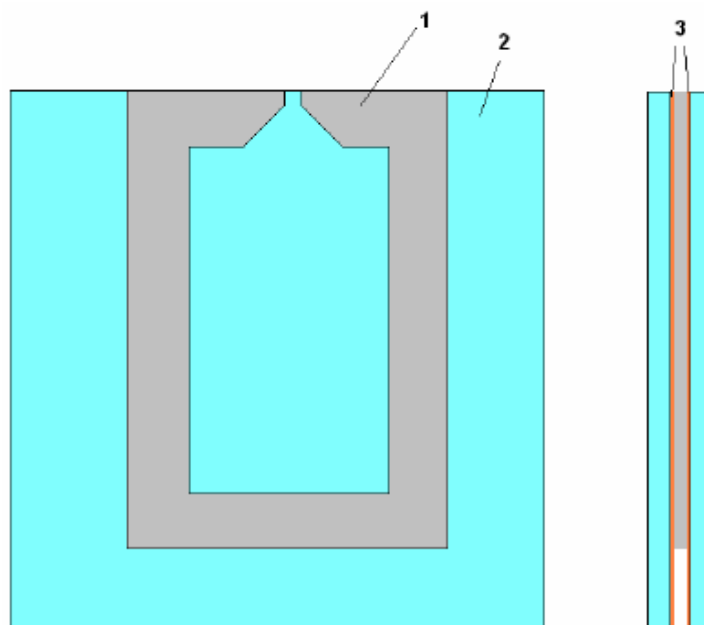
1. Najskôr vložíme do sklenenej nádoby magnetické miešadlo a umiestnime na analytickú váhu. Pomocou analytických váh navážime presné množstvo soli a iniciátoru UV žiarenia.
2. Pomocou pipety a mikropipety odmeriame určené množstvo každého roztoku (rozpúšťadlo, monomer a sieťovacie činidlo). Látky umiestnime

na magnetickú miešačku, kde sa látky dôkladne rozmiešajú. Je potrebné látky dokonale rozpustiť. Doba miešania je zhruba od 20 do 40 minút.

3. V ďalšej časti si pripravíme formu na gél. Táto forma sa skladá z dvoch skiel o rozmeroch zhruba 10 x 10 cm, teflonovej podložky, priehľadnej fólie a vymedzovacieho silikónu.
4. Je nutné, aby všetky tieto materiály boli dôkladne vyčistené etanolom. Následne, ak sú látky rozpustené, môžeme roztok pomocou injekčnej striekačky vstriechnuť do pripravenej formy. Po vstriednutí je nutné zafixovať formu svorkami, aby sme zabránili vytekaniu elektrolytu.



Obr. 12: Forma, svorky, Injekčná striekačka pre prípravu gélov



Obr. 13: Forma na gélové polymérne elektrolity [5]

5. Formy so vzorkami umiestnime na 60 minút (čas je závislý od zloženia gélu) do polymerizačnej komory s UV žiarením, pre tepelnú polymerizáciu sa vzorky gélov vkladajú do laboratórneho sterilizátoru na jednu hodinu pri teplote 75 °C.



Obr. 14: Polymerizačná UV komora [5]



Obr. 15: Sterilizátor pre polymerizáciu teplom [11]

6. Po skončení polymerizácie formu vyberieme z komory a následne ju rozložíme v rukavicovom boxe s argonovou atmosférou. Gél je vyseknutý pomocou skalpelu na teflonovú podložku, kde sa výsečníkom vysekneme kruhovú vzorku gélu. Túto vzorku vložíme do pripravené metalické cely pod komerčným názvom EL-Cell,Std.



Obr. 16: Jednotlivé diely cely [5]

7. Kruhovú vzorku vložíme do metalickej cely. Celu pripojíme medzi dve elektródy a v programe Bio-Logic a budeme merať analýzy PEIS (elektrochemická impedančná spektroskopia) a LSV (lineárna voltametria). Následne vyhodnotíme vzorku z hľadiska elektrickej vodivosti a potenciálových okien. Meranie bude prebiehať v programe EC-Lab.
8. Po dokončení merania sme pomocou digitálneho mikrometru odmerali hrúbku gelu, ktorá sa pohybovala v rozmedzí od 0,7 – 0,9 mm.



Obr. 17: Metalická cely (El-cell) [5]

4.4 Príprava gelového elektrolytu

Príprava gelového elektrolytu obsahovala chemické látky, ktoré su uvedené v tabuľke č.1. Cella bola pripojená k potenciostatu a celé meranie trvalo zhruba 3-4 hodiny. Vyhodnotenie výsledkov prebiehalo pomocou počítača a príslušného softvéru Ec-Lab, kde sme dopočítali hodnoty mernej vodivosti a odčítali hodnoty potenciálových okien.

Aby sme mohli vypočítať správny výpočet, museli sme dohľadať molárne hmotnosti a hustoty všetkých použitých chemikálií.

Tabulka 1: Hodnoty molárnych hmotností a hustoty používaných chemických látok

Chem. Látka	TEABF ₄	BEE	MMA	EDMA	EC	DEC
M [g·mol ⁻¹]	217,06	240,3	100,12	198,22	88,06	118,13
ρ [g·mol ⁻¹]	1,5	1,083	0,940	1,083	1,320	0,975

V tejto práci sme sa zamerali na niekoľko skúšobných vzoriek. Bola premeraná celá rada vzoriek s rôznou koncentráciou soli, a to od hodnôt 0,1 g/mol až po 1 g/mol. V nižšie uvedených tabuľkách sme uviedli jednotlivé chemické zloženie látok, vlastnosti a sú odpočítané hodnoty nameranej vodivosti a z príslušných grafov lineárnej voltmetrie su odčítané hodnoty potenciálových okien.

Hmotnosť soli:

$$m = M \cdot c \cdot V,$$

Kde m je hmotnosť látky [g], M je molárna hmotnosť [g·mol⁻¹], c koncentrácia [mol], V je objem rospúšťadla [l]

Výpočet hmotnosti:

$$m = 217,06 \cdot 0,2 \cdot 0,002 = 0,086824 \text{ g}$$

$$\text{Hmotnosť soli } m = 0,086824 \text{ g}$$

Výpočet objemu:

$$V = \frac{m}{\rho} = \frac{0,086824}{1,5} = 0,05788 \text{ ml}^{-1}$$

Výpočet látkového množstva:

$$n_{\text{solí}} = \frac{m}{M} = \frac{0,086824}{217,06} = 0,0004 \text{ ml}$$

Výpočet objemu rozpúšťadla:

$$V_{\text{EC:DEC}} = 2 - 0,05788 = 1,942 \text{ ml}$$

Výpočet objemu zložiek:

$$V_{\text{EC}} = 0,0208 \cdot 40 = 0,824 \text{ ml}$$

$$V_{\text{EC}} = 0,0206 \cdot 54,15 = 1,1154 \text{ ml}$$

Výpočet hmotnosti zložiek:

$$m_{\text{EC}} = 0,824 \cdot 1,320 = 1,0876 \text{ g}$$

$$m_{\text{DEC}} = 1,1154 \cdot 0,975 = 1,087515 \text{ g}$$

Výpočet látkového množstva:

$$n_{\text{EC}} = \frac{m}{M} = 0,01235 \text{ mol}$$

$$n_{\text{EC}} = \frac{m}{M} = 0,009206 \text{ mol}$$

Výpočet celkového podielu n_0

$$n_0 = n_{\text{solí}} + n_{\text{EC}} + n_{\text{DEC}} + n_{\text{MMA}}$$

$$n_0 = 0,0004 + 0,1235 + 0,009206 = 0,021956$$

$$n_0 = \frac{0,021956 \cdot 20}{80} = 0,00548$$

Výpočet hmotnosti:

$$m_{MMA} = n \cdot M$$
$$0,00548 \cdot 100,21 = 0,54866 \text{ g}$$

Výpočet objemu:

$$V_{MMA} = \frac{0,54866}{0,94} = 0,58368 \text{ ml}$$

Výpočet látkového množstva

$$n_o = n_{MMA} + n_{EDMA} + n_{BEE} =$$
$$n_{EDMA} = \frac{0,00548 \cdot 3,5}{95,5} = 0,00020083$$
$$n_{BEE} = \frac{0,00548 \cdot 1}{95,5} = 5,738 \cdot 10^{-5} \text{ mol}$$

Výpočet hmotnosti:

$$m_{EDMA} = M \cdot n = 198,22 \cdot 0,00020083 = 0,0398085 \text{ g}$$

Výpočet objemu:

$$V_{EDMA} = \frac{m}{\rho} = \frac{0,0398085}{1,051} = 0,0378767 = 37,876 \text{ } \mu\text{l}$$
$$m_{BEE} = M \cdot N = 240,3 \cdot 5,738 \cdot 10^{-5} = 0,0137 \text{ g}$$

Na základe nameraných výsledkov došlo ku vyhodnoteniu mernej vodivosti a potenciálových okien.

4.5 Meranie Vodivosti

Pri každom kroku bola vodivosťná cela pripojená s danými vzorkami k potenciostatu a pomocou ovládacieho program EC-Lab sme vypočítali vodivosť γ .

V programe EC-lab sme si vybrali zvolenú metódu impedančnej spektroskopie PIES – Potencio Electrochemical Impedance Spectroscopy.

Scan from $f_i = 1,000$ MHz to $f_f = 10,000$ mHz

with ☒ $N_d = 6$ points per decade or ☐ $N_T = 51$ points from f_i to f_f

in ☒ Logarithmic spacing or ☐ Linear spacing [Show frequencies >>](#)

sinus amplitude $V_a = 10,0$ mV ($V_{rms} \sim 7,07$ mV)

wait for $p_w = 0,10$ period before each frequency

average $N_a = 3$ measure(s) per frequency

drift correction ☐

Repeat $n_c = 0$ time(s)

E Range = $-5\text{ V}; 10\text{ V}$ Resolution = $300\text{ }\mu\text{V}$

I Range = Auto

Bandwidth = 5 - medium (~ 16mn42s / scan)

[Go back to seq.](#) $N_s = 0$ (9999 ends technique)

for $n_r = 0$ time(s) (0 for next sequence)

increment cycle number ☐

Obr. 18 EC-lab: Hodnoty pre meranie vodivosti

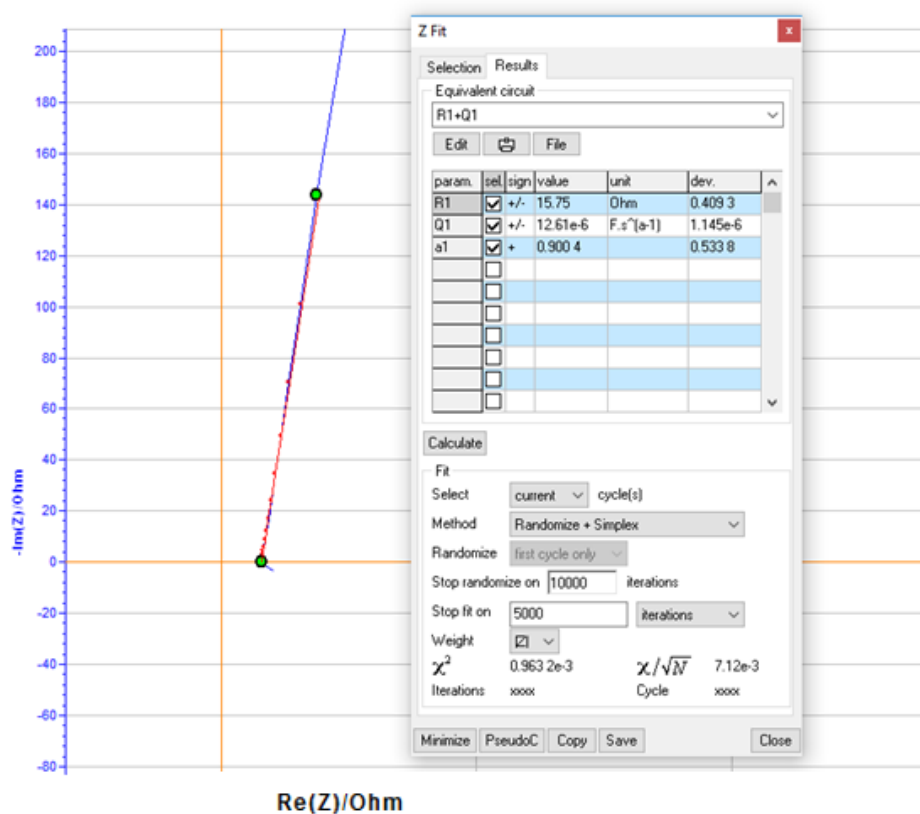
Z každej jednej vzorky nám vyšiel graf Nyquistovej impedancie, kde sme si z grafu určili hodnotu R nameranej vzorky ako hodnota zložky na osi x v mieste, kde ju pretína regresná priamka.

Mernú elektrickú vodivosť sme vypočítali na základe odporu R zo vzťahu:

$$\gamma = \frac{1}{R} * \frac{l}{(S)} [mS/cm] \quad (8)$$

Kde γ odpovedá výslednej vodivosti géli, l označuje hrúbku gelu a S označuje plochu elektrolytu ($S = \pi r^2 [cm^2]$).

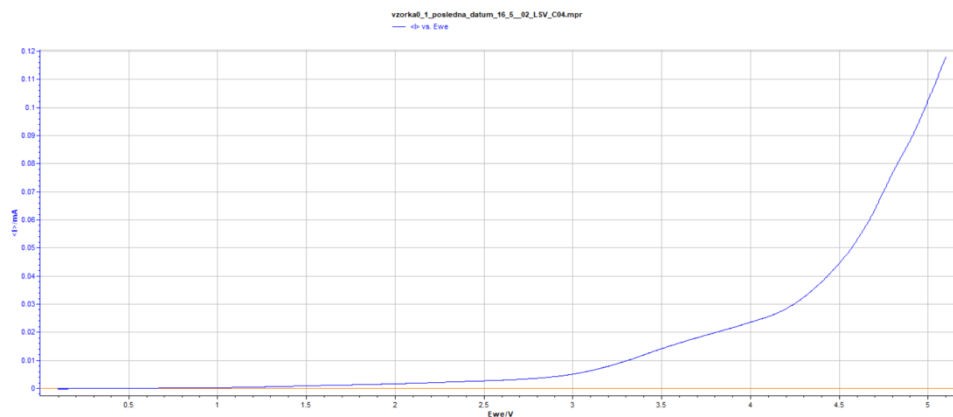
Vodivosť gelov sa od seba líšila a to hlavne kvôli rôznym koncentráciám soli v rozpúšťadle.



Obr. 19: Určenie Odporu R pomocou priamky z grafu

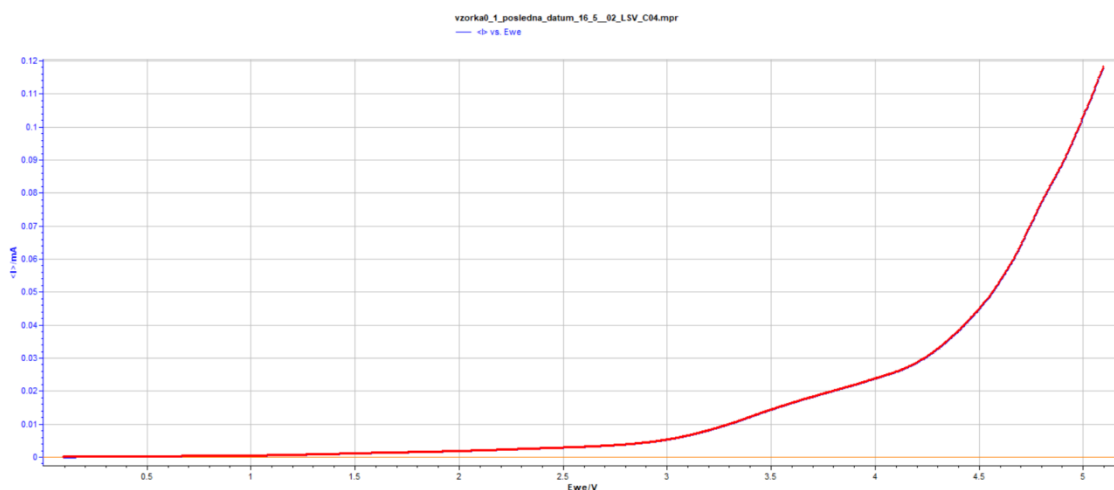
4.6 Meranie potenciálového okna

Pre meranie potenciálových okien sme použili program EC-Lab a metóda cyklická voltmetria s rozsahom potenciálu do 0 V do 5,01 V.



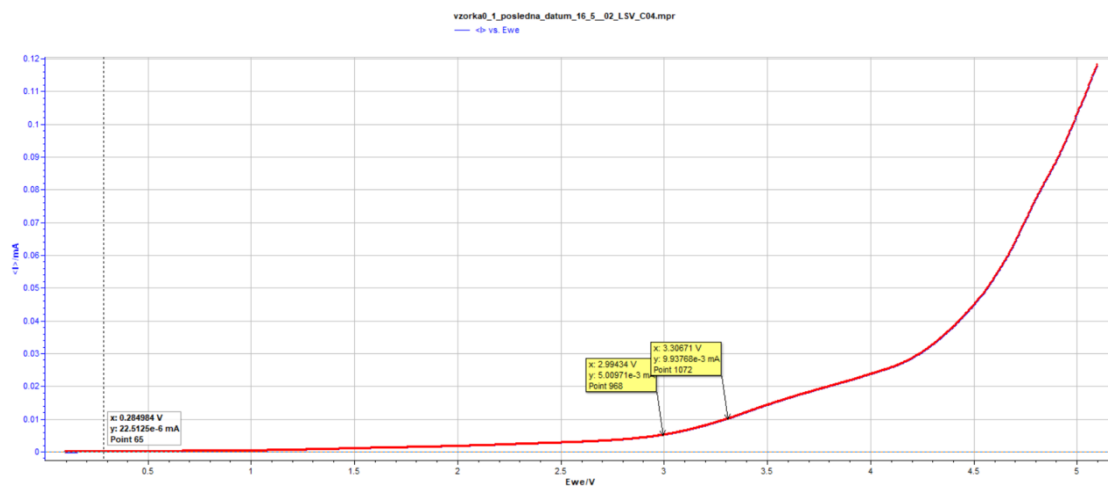
Obr. 20: Potenciálové okno u koncentrácií 0,4 MOL

Následne sme si vybrali zónu pomocou ľavého tlačidla na myši. Vybrané body sú zvýraznené hrubou červenou čiarou, pozri obr. 22. Vybranú zónu je možné pred prispôbením grafu analyzovať pomocou grafických prvkov, alebo skryť z grafu.

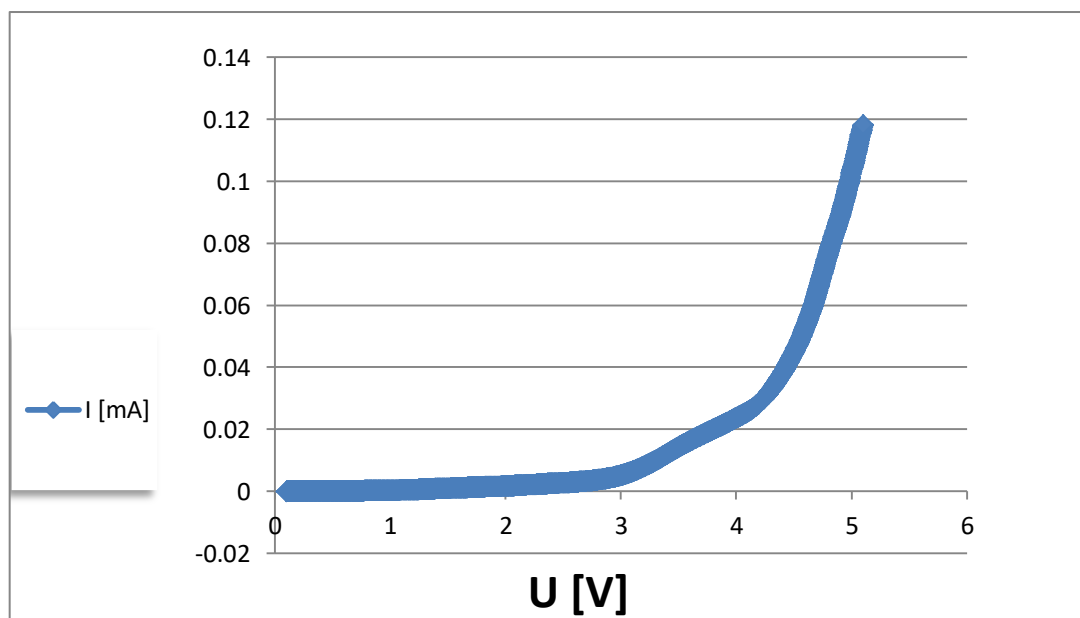


Obr. 21: Potenciálové okno

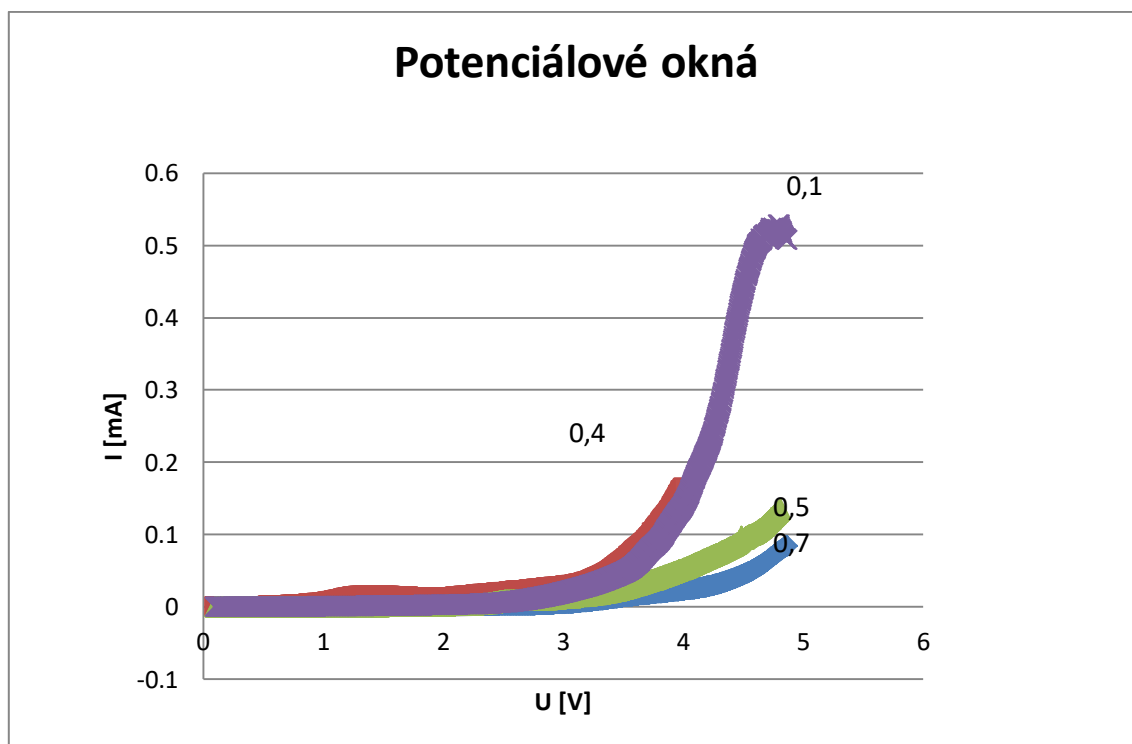
Vybrané body sme koordinovali buď podržaním klávesnice SHIFT, alebo sme klikli do poľa. Toto bolo obsahuje číslo bodu v experimente a súradnice toho istého bodu.



Obr. 22: Potenciálové okno



Obr. 23: Potenciálové Okno



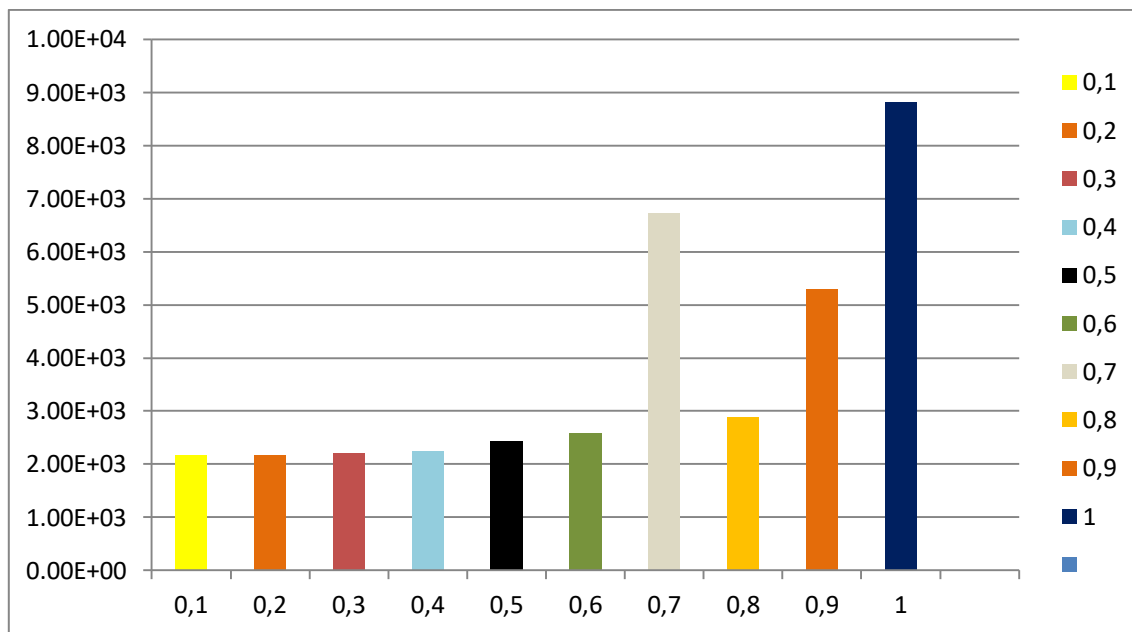
Obr. 24: Potenciálové okná pre rôzne koncentrácie

4.7 Namerané a vypočítané hodnoty

Tabulka 2: Namerané a vypočítané hodnoty

Pameter	Látky	Množstvo	Čas	Hrúbka	Vlastnosti	γ [mS/c]
0,1	LiPF ₆	0,0386 g	60	0,07	Priehladný, obtiazna manipukácia s gelom	2,18
	EC:DEC	1,959 ml				
	MMA	0,5907 ml				
	EDMA	38, 281 μ l				
	BEE	0,0139 g				
0,2	LiPF ₆	0,086824g	60	0,07	Priehladný, trhavý, elastický	2,17
	EC:DEC	1,942 ml				
	MMA	0,5836 ml				
	EDMA	37, 876 μ l				
	BEE	0,01373 g				
0,3	LiPF ₆	0,130236g	60	0,08	Priehladný, menej trhavý, dobrá manipulácia s gélom	2,21
	EC:DEC	1,9131 ml				
	MMA	0,5815 ml				
	EDMA	37,735 μ l				
	BEE	0,0137g				
0,4	LiPF ₆	0,1736 g	60	0,08	Priehladný, elastický, bezfarebný	2.25
	EC:DEC	1,884 ml				
	MMA	0,5772 ml				
	EDMA	37,450 μ l				
	BEE	0,01363 g				
0,5	LiPF ₆	0,21706 g	60	0,07	Priehladný, menej trhavý, pružný	2,43
	EC:DEC	1,8553 ml				
	MMA	0,5756 ml				
	EDMA	37,335 μ l				
	BEE	0,01360 g				

Pameter	Látky	Množstvo	Čas	Hrúbka	Vlastnosti	γ [mS/c]
0,6	LiPF ₆	0,26047 g	60	0,07	Priehladný, obtiazna manipukácia s gelom	2,58
	EC:DEC	1,8256 ml				
	MMA	0,5722 ml				
	EDMA	37,135 μ l				
	BEE	0,01357 g				
0,7	LiPF ₆	0,30354 g	60	0,08	Priehladný, trhavý, elastický	6,72
	EC:DEC	1,7975 ml				
	MMA	0,5689 ml				
	EDMA	36,909 μ l				
	BEE	0,01344 g				
0,8	LiPF ₆	0,3472 g	60	0,09	Priehladný, menej trhavý, dobrá manipulácia s gélom	2,89
	EC:DEC	1,7685 ml				
	MMA	0,565 ml				
	EDMA	36,698 μ l				
	BEE	0,01336 g				
0,9	LiPF ₆	0,3956 g	60	0,09	Priehladný, pevný,	5,29
	EC:DEC	1,7395 ml				
	MMA	0,5626 ml				
	EDMA	36,508 μ l				
	BEE	0,01328 g				
1	LiPF ₆		60	0,08	Priehladný, pevný, jednoduchá manipulácia s gélom	8,81
	EC:DEC	1,7105 ml				
	MMA	0,5592 ml				
	EDMA	36,115 μ l				
	BEE	0,01321 g				



Obr. 25: Grafické znázornenie výsledných vodivostí

Tabulka 3: Hodnoty potenciálových okien

Označenie	Potenciálové okno	
Parameter	U [V]	
Koncentrácia soli	5 μ A	10 μ A
0,1	2,99	3,29
0,2	1,74	1,99
0,3	1,94	2,23
0,4	2,99	3,12
0,5	2,02	2,59
0,6	2,63	2,92
0,7	2,37	2,95
0,8	2,68	3,13
0,9	3,11	3,57
1	3,38	3,68

5 ZÁVER

Cieľom diplomovej práce bolo preštudovať problematiku, ktorá sa týka aprotických gélových elektrolytov jednotlivých vzoriek a na základe týchto nových poznatkov porovnať kompozíciu gélových polymérnych elektrolytov, ktoré by mali čo najlepšie vlastnosti. Tieto gély polymerovali UV žiarením. Jednotlivé gély boli podrobené elektroanalytickým metódám impedančnej spektroskopie a cyklické voltametrie.

Preto boli pripravené aprotické gélové polymérne elektrolity, ktoré sa skladali z TEABF₄. Ako sieťovacie činidlo sme použili Etylenglykol-dimethakrylát (EDMA), ktorý dobrým spôsobom vytvára sieťové väzby medzi reťazcami polymerácie. Ďalej obsahovali Metyl-metakrylát (MMA), pomocou ktorého daný gél polymeroval takým spôsobom, že výsledný gél pripomínal produkt číreho skla. Poslednou časťou, ktorou dané gély disponovali bolo rozpúšťadlo EC:DEC, ktoré dobre disociovalo soľ v celom polymérnom kompozite. Jednotlivé vzorky gélov boli odvodené od rôznej koncentrácie soli v daných vzorkách. Teda prvá vzorka sa bola s koncentráciou 0,1.

Pre vyhodnotenie mernej elektrickej vodivosti a potenciálových okien vzoriek boli využité metódy lineárnej voltametrie a elektrochemickej impedančnej spektroskopie. Zhrnutím nameraných dát môžeme povedať, že:

- Pripravené vzorky mali dobré mechanické a elastické vlastnosti.
- So zvýšením množstvom soli dochádzalo k miernemu zlepšeniu mechanických a elastických vlastností a zvýšeniu mernej vodivosti gélov.
- Velmi dobrých výsledkov dosiahli gély s koncentráciou soli 0,9 a bolo dosiahnuté dobrých merných vodivostí, gély boli veľmi elektrochemicky stabilné a so vzorkami bola dobrá manipulácia.
- Z hľadiska napätia pri meraní potenciálových okien bola vyhodnotená ako najlepšia vzorka č.10 a to s hodnotou 3,38 V pre 5 μ A. Naopak pre vzorku č.2 bola nameraná najnižšia hodnota a to 1,74 μ A pre 5 μ A.
- S hľadiska mernej elektrickej vodivosti sa vzorky pohybovali v rozmedzí od 2,17 mS/c do 8,81 mS/c.

LITERATÚRA

- [1] PARNICA, Jozef. *BIOTECHNOLOGICKÉ VYUŽITIE IÓNOVÝCH KVAPALÍN V INTERAKCII S BIOMAKROMOLEKULAMI* [online]. Košice, 2012 [cit. 2017-12-6].Prezentácia. PRÍRODOVEDECKÁ FAKULTA, Katedra Biochémie. PROCHÁZKA,
- [2] MEŠČÁNKOVÁ, V. *Vliv iontových kapalin na funkční části lithium-iontových akumulátorů*. Brno: Vysoké učení technické v Brně, Fakulta elektrotechniky a komunikačních technologií, 2016. 57 s. Vedoucí diplomové práce Ing. Josef Máca
- [3] Jaroslav. *Gelové polymerní elektrolyty s nanočásticemi oxidu hlinitého*. Brno, 2008. Diplomová práce. Vysoké učení technické v Brně, Fakulta elektrotechniky a komunikačních technologií. Vedoucí diplomové práce Doc. Ing. Marie Sedlaříková, CSc.
- [4] SZOTKOWSKI, R. *Gelové polymerní elektrolyty s nanočásticemi*. Brno: Vysoké učení technické v Brně, Fakulta elektrotechniky a komunikačních technologií, 2017. 73 s. Vedoucí diplomové práce Ing. Michal Jahn
- [5] GRACHEVA, I. *gelové polymerní elektrolyty na bázi MMA S retardéry hoření*. Brno: Vysoké učení technické v Brně, Fakulta elektrotechniky a komunikačních technologií. Ústav elektrotechnologie, 2017. 60s. Diplomová práce. Vedoucí Doc. Ing. Marie Sedlaříková, CSc
- [6] BLÁHA, V. *Gelové polymerní elektrolyty pro superkondenzátory*. Brno, 2011. Diplomová práce. Vysoké učení technické v Brně, Fakulta elektrotechniky a komunikačních technologií. Vedoucí diplomové práce Ing. Petr Dvořák.
- [7] Vaněk, J., Křivík, P., Novák, V., *Alternativní zdroje energie: skriptum VUT Brno* 2006. 149s.
- [8] Tokstein, *Elektrochemie*, Vysoká škola chemicko - technologická v Pardubicích, SNTL 1984.
- [9] IONTOVÉ KAPALINY: VÍČ NEŽ JEN ROZPOUŠTĚDLA. *Science World* [online]. ČVUT Praha: Tecnicall, 2015 [cit. 2017-11-29]. Dostupné z: http://www.scienceworld.cz/video/iontove-kapaliny-nove-trendy-v-dekontaminaci/?switch_theme=mobile

- [10] *Sterilizátor Stericell 22* [online]. Olomouc: Schafferová, 2016 [cit. 2017-12-2]. Dostupné z: <https://www.schafferova.cz/horkovzdušný-sterilizátor-stericell-22-detail-6360000101.aspx>
- [11] RYBNÍKÁŘ, F.: Makromolekulární chemie, skripta, Fakulta technologická, UTB ve Zlíně, 2000.
- [12] REITER, J., VONDRÁK, J., VELICKÁ, J., MIČKA, Z., Nové elektrolyty nejen pro chemické zdroje elektrické energie, *Chemické listy* s.133–139, 2006.
- [13] CNEWS.cz.: Li-ion baterie: principy, provoz, rady (1.část) [online]. [cit. 2013-03-02]. Dostupné z: <http://extranotebook.cnews.cz/li-ion-baterie-principy-provozu-rady-1cast/strana/0/1>
- [14] ŠILHÁN, Z.: Gelové polymerní elektrolyty s nanomateriály, diplomová práce, FEKT VUT v Brně, 2006.
- [15] BÁRTA, Vladimír. *Mechanické vlastnosti gelových aprotických elektrolytů*. Brno, 2011. Diplomová práce. Vysoké učení technické v Brně, Fakulta elektrotechniky a komunikačních technologií. Vedoucí diplomové práce Doc. Ing. Marie Sedlaříková, CSc.
- [16] KLIMENT, J. Vliv aniontů na elektrické vlastnosti gelových elektrolytů. Brno: Vysoké učení technické v Brně, Fakulta elektrotechniky a komunikačních technologií, 2004. 68 s. Vedoucí diplomové práce Doc. Ing. Marie Sedlaříková, Csc.
- [17] SUMKA, Martin. *Gelové polymerní elektrolyty obsahující retardéry hoření*. Brno, 2015. Diplomová práce. Vysoké učení technické v Brně, Fakulta elektrotechniky a komunikačních technologií. Vedoucí diplomové práce Doc. Ing. Marie Sedlaříková, CSc.
- [18] KRIŠTOF, Petr. *Kladné elektrody pro lithno – iontové akumulátory na bázi LiCoO₂*. Brno, 2013. Diplomová práce. Vysoké učení technické v Brně, Fakulta elektrotechniky a komunikačních technologií. Vedoucí práce Doc. Ing. Marie Sedlaříková, CSc.
- [19] ŽÍTKA, J. *Studium vlastností gelových polymerních elektrolytů*. Brno, 2013. Diplomová práce. Vysoké učení technické v Brně, Fakulta elektrotechniky a komunikačních technologií. Vedoucí diplomové práce. Ing. Michal Musil.
- [20] KOZÁKOVÁ, Anna. *Iontové kvapaliny a ich využitie v analytickej chémii* [online]. Praha, 2015 [cit. 2018-01-06]. Bakalárska práca. Univerzita Karlova. Vedoucí práce Doc. RNDr. Miroslav Polášek, CSc.

- [21] KOREC,P. *Iónové kvapality pre elektrochemické zdroje prúdu*. Brno: Vysoké učení technické v Brně, Fakulta elektrotechniky a komunikačních technologií, 2015.45s Vedúci bakalárske práce doc. Ing. Marie Sedlářiková, CSc.
- [22] CAFOUREK, Martin. *Nové gelové polymerní elektrolyty*. Brno, 2010. Bakalářská práce. Vysoké učení technické v Brně, Fakulta elektrotechniky a komunikačních technologií. Vedoucí práce Doc. Ing. Marie Sedlářiková, CSc.

ZOZNAM SYMBOLOV, VELIČÍN A SKRATIEK

LSV – Linear sweep voltammetry

m – hmotnosť

c – koncentrace

V - objem

ρ – hustota

γ – konduktivita

c – koncentrace

V - objem

ρ – hustota

PC – propylen karbonát

PMMA – poly metylmetakrylát

BEE – benzoin etyl ether

GPE – gélový polymérny elektrolyt

EC – etylén karbonát

DEC – dietyl karbonát

TGA – termogravimetrická analýza

DTA – diferenčná termická analýza

EGA – analýza uvolnenia plynov

PVdF – polyvinylidendifluorid⁴

$LiBF_4$ – Lithium Tetrafluorát

$LiPF_6$ - Lithium perchlorate

CV – Cyklická voltametrie

G – elektrická vodivosť

r - polomer

h – výška

U – elektrické napätie

ZOZNAM OBRÁZKOV

Obr. 1: Reálna a imaginárna zložka impedancie [1]	13
Obr. 2: Impedančné spektrá rôznych obvodov [5].....	14
Obr. 3: Kovalentné sietové gély.....	17
Obr. 4: Fyzikálne sietované gely	17
Obr. 5: Štruktúra molekuly etelén karbonátu [3]	25
Obr. 6: Štruktúra molekuly dietyl karbonátu [1].....	26
Obr. 7: Štruktúra molekúl MMA (vľavo) a PMMA (vpravo) [3].....	26
Obr. 8: Štruktúra molekuly etylénglykolu EDMA [1]	27
Obr. 9:Štruktúra molekuly benzoin etyl etheru (BEE) [16]	27
Obr. 10: Rukavicový box.....	28
Obr. 11: Rukavicový box.....	29
Obr. 12: Forma, svorky, Injekčná striekačka pre prípravu gélov	30
Obr. 13: Forma na gélové polymérne elektrolity [5]	31
Obr. 14: Polymerizačná UV komora [5]	31
Obr. 15: Sterilizátor pre polymerizáciu teplom [11]	32
Obr. 16: Jednotlivé diely cely [5].....	33
Obr. 17: Metalická cela (El-cell) [5]	33
Obr. 18 EC-lab: Hodnoty pre meranie vodivosti	37
Obr. 19: Určenie Odporu R pomocou priamky z grafu.....	38
Obr. 20: Potenciálové okno u koncentrácií 0,4 MOL	39
Obr. 21: Potenciálové okno	39
Obr. 22: Potenciálové okno	40
Obr. 23:Potenciálové Okno.....	40
Obr. 24: Potenciálové okná pre rôzne koncentrácie.....	41
Obr. 25: Grafické znázornenie výsledných vodivostí	44

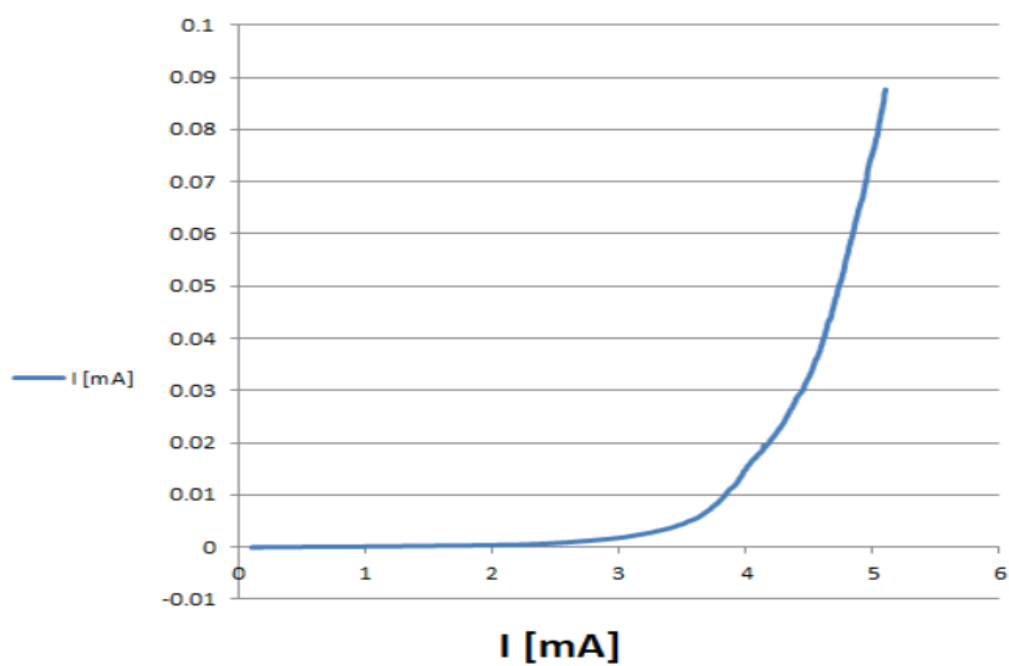
ZOZNAM TABULIEK

Tab. 1: Hodnoty molárných hmotností a hustoty používaných chemických látok	34
Tab. 2: Namerané a vypočítané hodnoty	42
Tab. 3: Hodnoty potenciálových okien	45

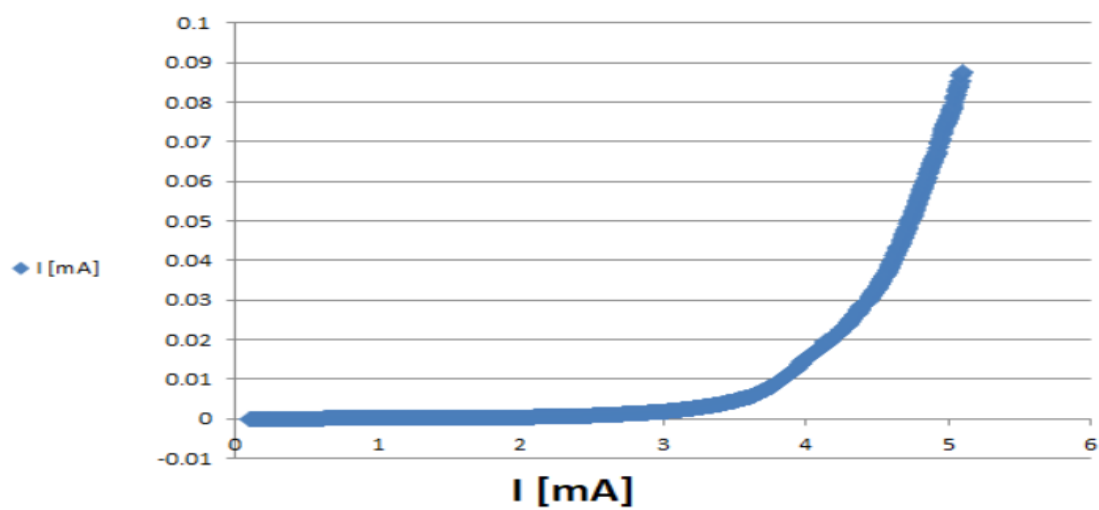
Prílohy

A – Výsledné grafy potenciálových okien pre namerané vzorky

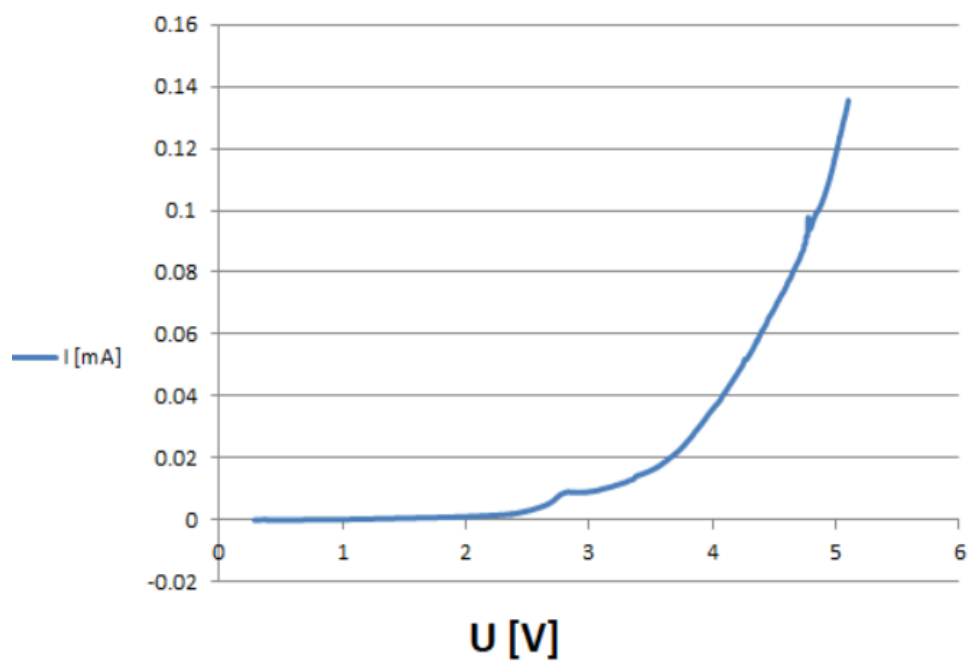
A 1: Potenciálové okno pre koncentráciu soli 0,1	54
A 2: Potenciálové okno pre koncentráciu soli 0,2	54
A 3: Potenciálové okno pre koncentráciu soli 0,4	55
A 4: Potenciálové okno pre koncentráciu soli 0,5	55
A 5: Potenciálové okno pre koncentráciu soli 0,6	56
A 6: Potenciálové okno pre koncentráciu soli 0,7	56
A 7: Potenciálové okno pre koncentráciu soli 0,8	57
A 8: Potenciálové okno pre koncentráciu soli 0,9	57
A 9: Potenciálové okno pre koncentráciu soli 1	58



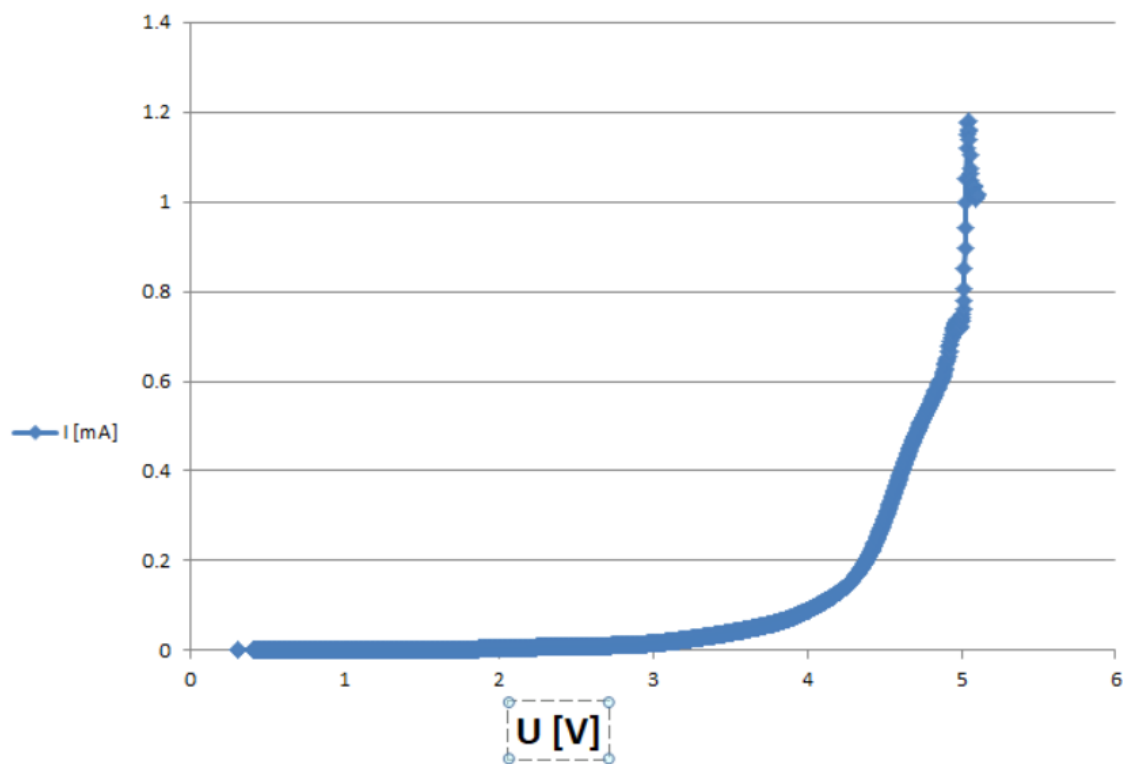
A 1: Potenciálové okno pre koncentráciu soli 0,1



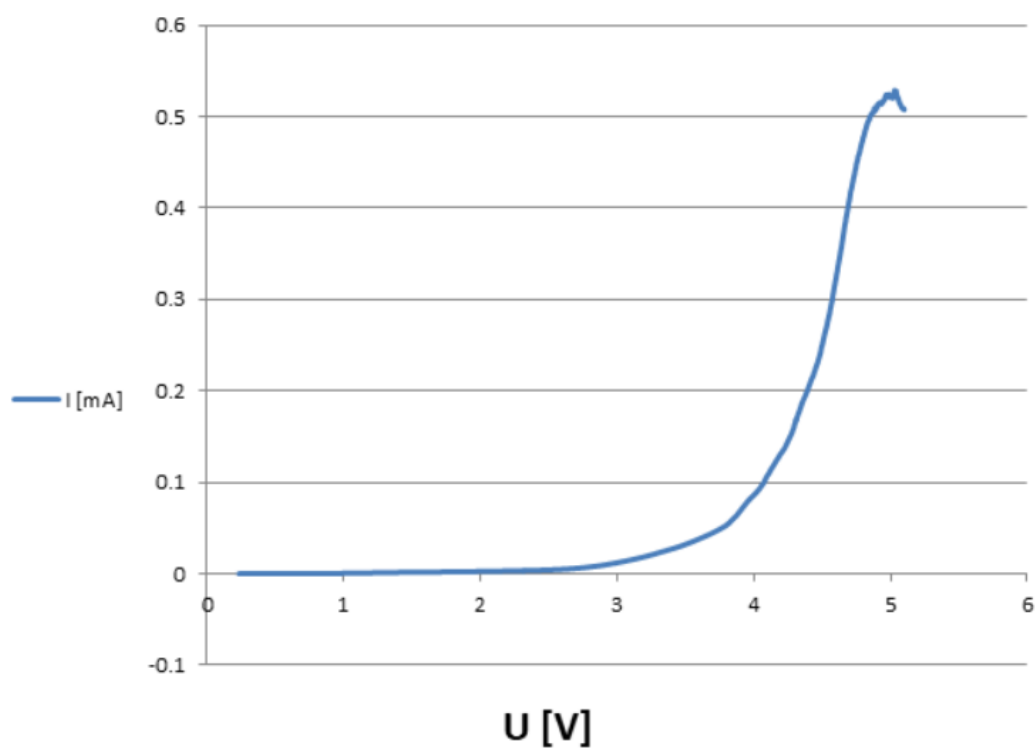
A 2: Potenciálové okno pre koncentráciu soli 0,2



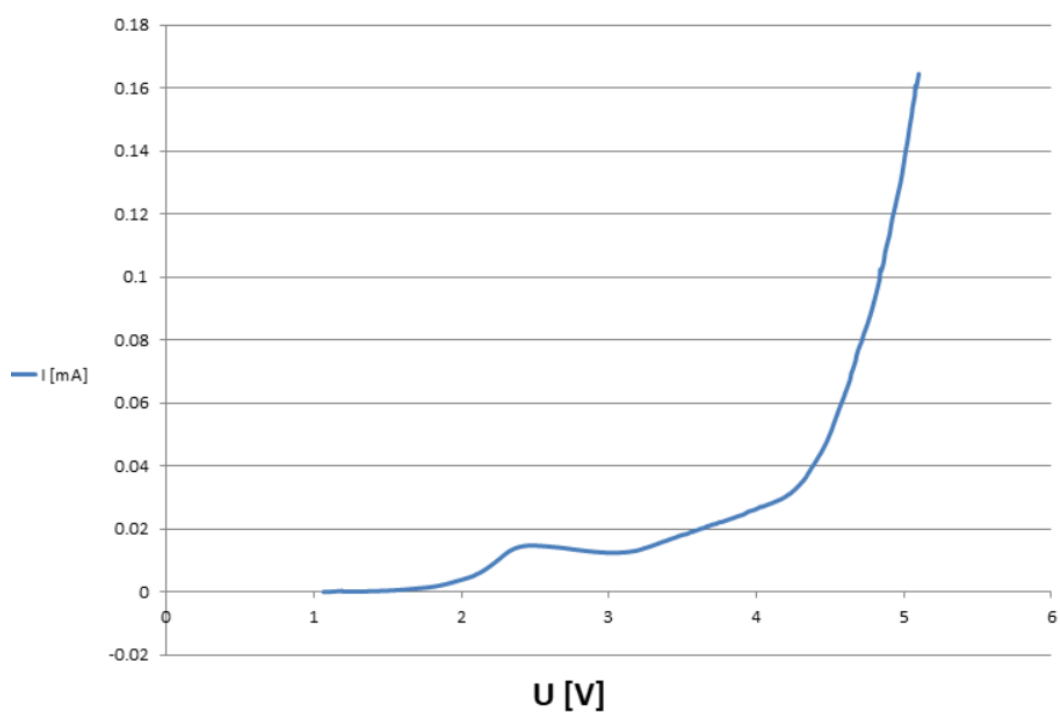
A 3:Potenciálové okno pre koncentráciu soli 0,4



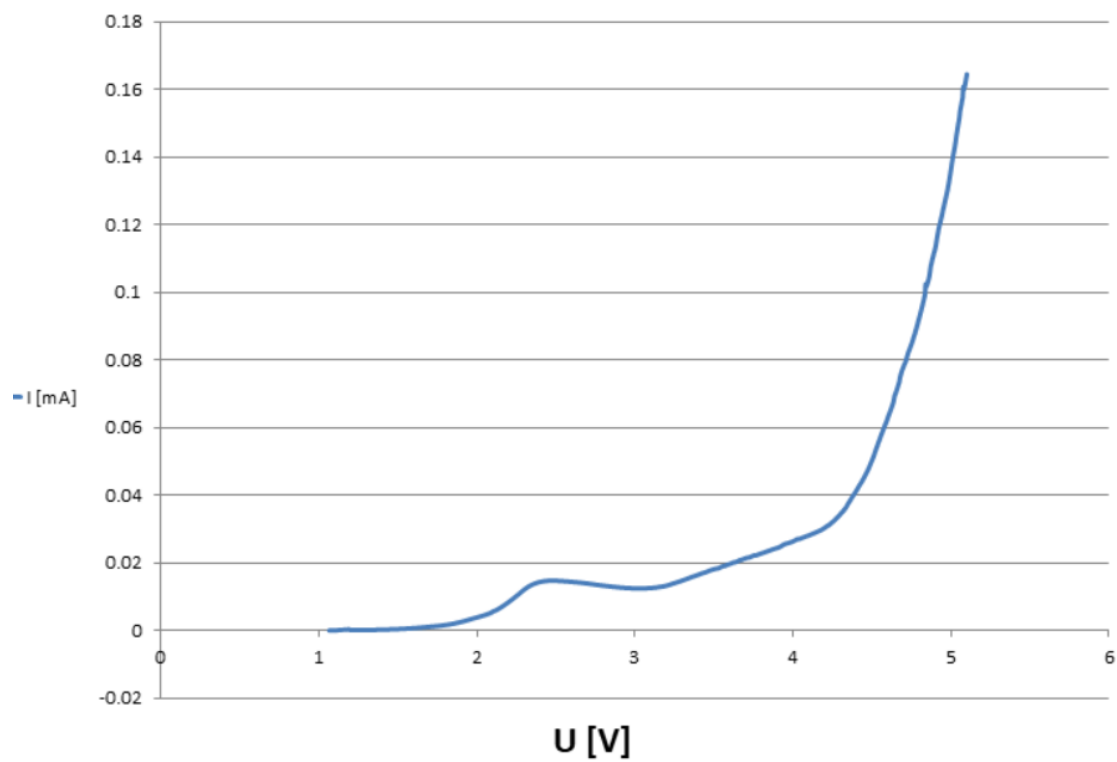
A 4:Potenciálové okno pre koncentráciu soli 0,5



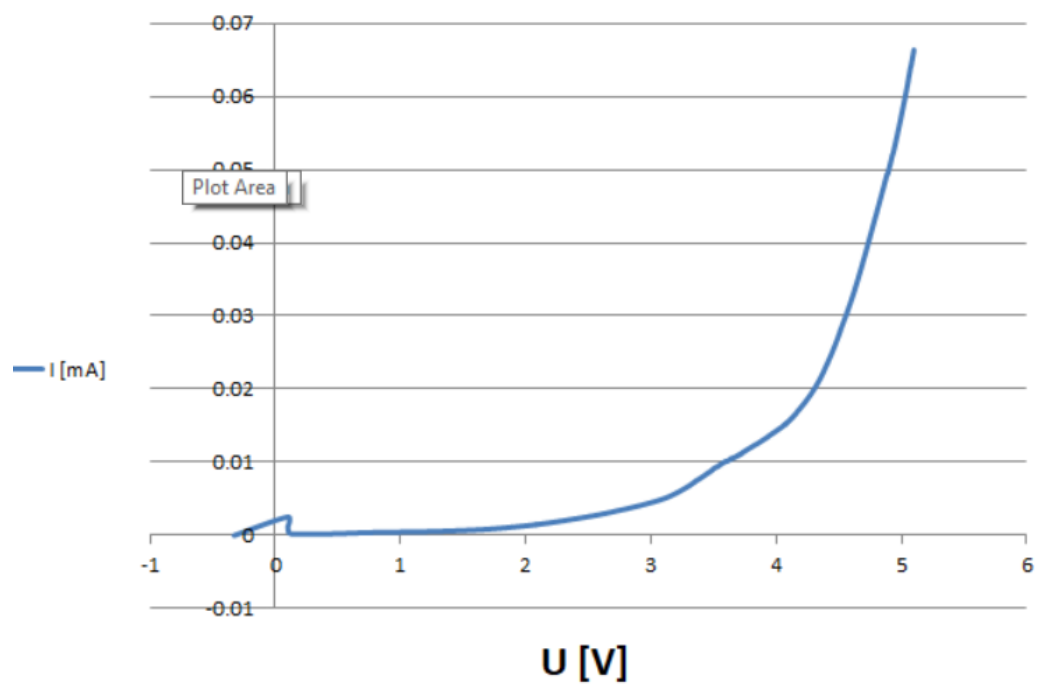
A 5: Potenciálové okno pre koncentráciu soli 0,6



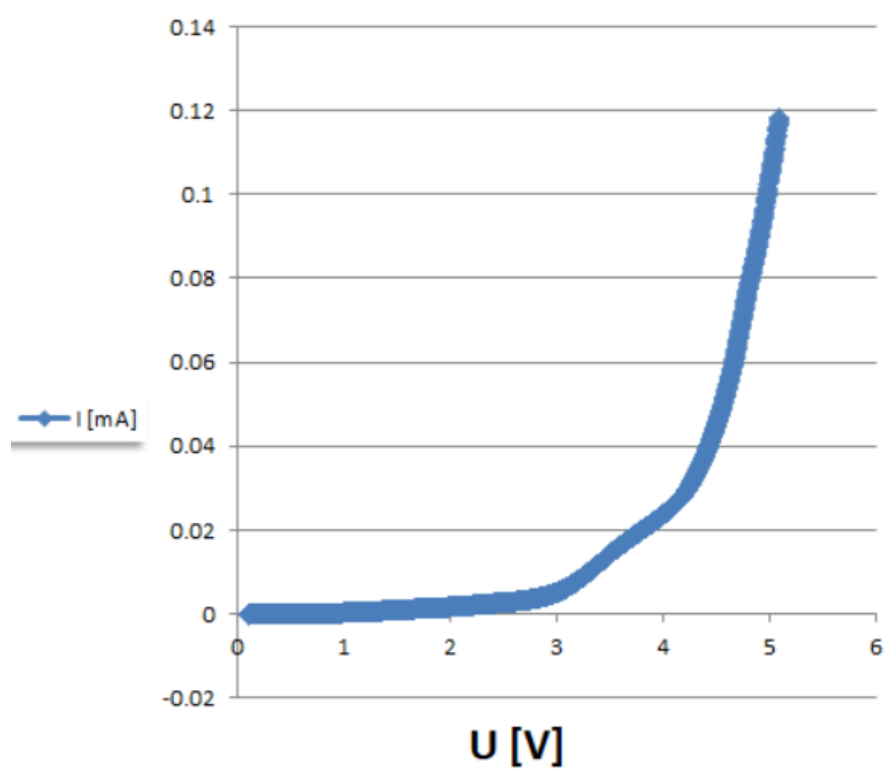
A 6: Potenciálové okno pre koncentráciu soli 0,7



A 7: Potenciálové okno pre koncentráciu soli 0,8



A 8: Potenciálové okno pre koncentráciu soli 0,9



A 9: Potenciálové okno pre koncentráciu soli 1